

المبيدات الخضراء والمكافحة الآمنة للآفات

الجزء الثاني

مجالات المبيدات الخضراء



د // أبو شبانة مصطفى عبد الرحمن

أستاذ كيمياء وسمية المبيدات

كلية الزراعة - جامعة قناة السويس



الدار العربية للنشر والتوزيع



**المبيدات الخضرَاء
والمكافحة الآمنة للآفات
الجزء الثاني
مجالات المبيدات الخضرَاء**

المبيدات الخضر والمكافحة الآمنة للآفات

الجزء الثاني

مجالات المبيدات الخضر

دكتور/ أبو شبانة مصطفى عبدالرحمن

أستاذ كيمياء وسمية المبيدات

كلية الزراعة - جامعة قناة السويس

2010



الدار العربية للنشر والتوزيع
الطبعة الأولى

حقوق النشر
المبيدات الخضراء
والمكافحة الآمنة للآفات
الجزء الثانى
مجالات المبيدات الخضراء
دكتور/ أبو شبانة مصطفى عبدالرحمن

رقم الإيداع: 2010 / 1779
I.S.B.N.: 977-258-377-1

حقوق النشر محفوظة
للداء العربية للنشر والتوزيع
32 شارع عباس العقاد - مدينة نصر - القاهرة
ت: 22753335 فاكس: 22753388

لا يجوز نشر أى جزء من هذا الكتاب، أو اختزان مادته بطريقة الإسترجاع
أو نقله على أى وجه، أو بأى طريقة، سواء أكانت إلكترونية، أو ميكانيكية،
أو بالتصوير، أو بالتسجيل، أو بخلاف ذلك إلا بموافقة الناشر على هذا كتابة،
ومقدمًا.

مقدمة الناشر

يتزايد الاهتمام باللغة العربية في بلادنا يومًا بعد يوم. ولاشك أنه في الغد القريب ستستعيد اللغة العربية هيبتها التي طالما امتهنت وأذلت من أبنائها وغير أبنائها. ولا ريب في أن امتحان لغة أية أمة من الأمم هو إذلال ثقافي فكري للأمة نفسها؛ الأمر الذي يتطلب تضافر جهود أبناء الأمة رجالًا ونساءً، طلابًا وطالبات، علماء ومثقفين، مفكرين وسياسيين في سبيل جعل لغة العروبة تحتل مكانتها اللائقة التي اعترف المجتمع الدولي بها لغة عمل في منظمة الأمم المتحدة ومؤسساتها في أنحاء العالم، لأنها لغة أمة ذات حضارة عريقة استوعبت - فيما مضى - علوم الأمم الأخرى، وصهرتها في بوتقتها اللغوية والفكرية، فكانت لغة العلوم والأدب. ولغة الفكر والكتابة والمخاطبة.

إن الفضل في التقدم العلمي الذي ننعم به أوروبا اليوم يرجع في واقعِهِ إلى الصحوّة العلمية في الترجمة التي عاشتها في القرون الوسطى. فقد كان المرجع الوحيد للعلوم الطبية والعلمية والاجتماعية هو الكتب المترجمة عن اللغة العربية لابن سينا وابن الهيثم والفارابي وابن خلدون وغيرهم من عمالقة العرب، ولم ينكر الأوروبيون ذلك، بل يسجل تاريخهم ما ترجموه عن حضارة الفراعنة والعرب والإغريق، وهذا يشهد بأن اللغة العربية كانت مطواعة للعلم والتدريس والتأليف، وأنها قادرة على التعبير عن متطلبات الحياة وما يستجد من علوم، وأن غيرها ليس بأدق منها، ولا أقدر على التعبير.

ولكن ما أصاب الأمة من مصائب وجمود بدأ مع عصر الاستعمار التركي، ثم البريطاني والفرنسي. عاق اللغة عن النمو والتطور، وأبعدوا عن العلم والحضارة، ولكن عندما أحس العرب بأن حياتهم لا بد من أن تتغير، وأن جمودهم لا بد أن تدب فيه الحياة، اندفع الرواد من اللغويين والأدباء، والعلماء في إنماء اللغة وتطويرها، حتى أن مدرسة قصر العيني في القاهرة، والجامعة الأمريكية في بيروت درستا الطب بالعربية أول إنشائها. ولو تصفحنا الكتب التي ألفت أو تُرجمت يوم كان الطب يدرس فيهما باللغة العربية لوجدناها كتبًا ممتازة لا تقل جودة عن مثيلاتها من كتب الغرب في ذلك الحين، سواء في الطب، أو حسن التعبير. أو براعة الإيضاح. ولكن هذين المعهدين تنكرا للغة العربية فيما بعد. وسادت لغة المستعمر. وفرضت على أبناء الأمة فرضًا، إذ رأى المستعمر في خنق اللغة العربية مجالًا لعرقلّة الأمة العربية.

وبالرغم من المقاومة العنيفة التي قابلها، إلا أنه كان بين المواطنين صنائع سبقوا الأجنبي فيما يتطلع إليه. فتغنّوا في أساليب التملق له اكتسابًا لمرضاته، ورجال تأثروا بحملات المستعمر الظالمة. يشككون في قدرة اللغة على استيعاب الحضارة الجديدة. وغاب عنهم ما قاله الحاكم الفرنسي لجيشه الزاحف إلى الجزائر: "علموا لغتنا وانشروها حتى نحكم الجزائر. فإذا حكمت لغتنا الجزائر، فقد حكمناها حقيقة".

فهل لى أن أوجه نداءً إلى جميع حكومات الدول العربية بأن تبادر - فى أسرع وقت ممكن - إلى اتخاذ التدابير، والوسائل الكفيلة باستعمال اللغة العربية لغة تدريس فى جميع مراحل التعليم العام، والمهنتى، والجامعى، مع العناية الكافية باللغات الأجنبية فى مختلف مراحل التعليم لتكون وسيلة الإطلاع على تطور العلم والثقافة والانفتاح على العالم. وكلنا ثقة من إيمان العلماء والأساتذة بالتعريب، نظرًا لأن استعمال اللغة القومية فى التدريس ييسر على الطالب سرعة الفهم دون عائق لغوى، وبذلك تزداد حصيلته الدراسية، ويرتفع بمستواه العلمى، وذلك يعتبر تأصيلًا للفكر العلمى فى البلاد، وتمكينًا للغة القومية من الازدهار والقيام بدورها فى التعبير عن حاجات المجتمع، وألفاظ ومصطلحات الحضارة والعلوم.

ولا يغيب عن حكومتنا العربية أن حركة التعريب تسير متباطئة، أو تكاد تتوقف، بل تحارب أحيانًا ممن يشغلون بعض الوظائف القيادية فى سلك التعليم والجامعات، ممن ترك الاستعمار فى نفوسهم عقداً وأمراساً، رغم أنهم يعلمون أن جامعات إسرائيل قد ترجمت العلوم إلى اللغة العبرية، وعدد من يتخاطب بها فى العالم لا يزيد عن خمسة عشر مليون يهودياً، كما أنه من خلال زيارتى لبعض الدول واطلاعى وجدت كل أمة من الأمم تدرس بلغتها القومية مختلف فروع العلوم والآدب والتقنية، كاليابان، وإسبانيا، وألمانيا، ودول أمريكا اللاتينية، ولم تشكل أمة من هذه الأمم فى قدرة لغتها على تغطية العلوم الحديثة، فهل أمة العرب أقل شأنًا من غيرها ١٩.

وأخيرًا .. وتمشيًا مع أهداف الدار العربية للنشر والتوزيع، وتحقيقًا لأغراضها فى تدعيم الإنتاج العلمى، وتشجيع العلماء والباحثين فى إعادة مناهج التفكير العلمى وطرائقه إلى رحاب لغتنا الشريفة، تقوم الدار بنشر هذا الكتاب المتميز الذى يعتبر واحدًا من ضمن ما نشرته - وستقوم بنشره - الدار من الكتب العربية التى قام بتأليفها أو ترجمتها نخبة ممتازة من أساتذة الجامعات المصرية والعربية المختلفة.

وبهذا .. ننفذ عهدًا قطعناه على المضى قدما فيما أردناه من خدمة لغة الوحي، وفيما أرواه الله تعالى لنا من جهاد فيها.

وقد صدق الله العظيم حينما قال فى كتابه الكريم: ﴿ وَقُلْ اَعْمَلُوا فَسَيَرَى الْمَلَأُ عَمَلَكُمْ وَّرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ وَسَتُرَدُّونَ إِلَىٰ عَالِمِ الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ فَيُنَبِّئُكُمْ بِمَا كُنْتُمْ تَعْمَلُونَ ۝ ﴾.

محمد أحمد درباله

الدار العربية للنشر والتوزيع

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إهداء إلى :

روح والدي .. رحمة الله عليه .

والدتي .. متعما الله بالسحة والعافية .

زوجتي .. الوفية .. جزاها الله عني خيراً .

إبني .. حكتور محمد أبوخيانة .

بناتي .. حيات القلب

حكتورة مروة أبوخيانة

حكتورة شيما أبوخيانة

الخامسة ياسمين أبوخيانة

مغيرتي حاليما أبوخيانة

حفيداتي .. عائلاتي فؤادي

يمني محمد أبوخيانة

يارا محمد أبوخيانة

جني أحمد العزوني

نوران محمد يحيى

أحباتي .. وزملائي .. وتلاميذي

الشكر والتقدير موصول إلى :

أخي وسديقي الوفي الدكتور/ عبد الله محمد
مرعي العدوي .. رئيس بحوث متفرغ بمحمد
بحوث وقاية النباتات لتجميعه ومعاونته
الساحقة في المراجعة اللغوية وتبويب
المادة العلمية لهذا المؤلف.

المحتويات

| الصفحة | الموضوع |
|--------|--------------------------|
| 15 | المقدمة : |
| 19 | تقديم الكيمياء الخضراء : |

الباب الأول

مركبات مشتقة من بعض المصادر الطبيعية والكانثات الحية

| | |
|----|---|
| 33 | الفصل الأول : الزيوت كمبيدات آفات |
| 79 | الفصل الثاني : مبيدات حشرات مشتقة من النباتات |
| 95 | الفصل الثالث : مبيدات حشرات مشتقة من الكائنات الحية الدقيقة |

الباب الثاني

المكافحة الحيوية

| | |
|-----|--|
| 113 | الفصل الرابع : المكافحة الحيوية للآفات |
| 129 | الفصل الخامس : المبيدات الميكروبية |

الباب الثالث

المكافحة البيوكيميائية

| | |
|-----|--|
| 173 | الفصل السادس: فيرومونات الحشرات |
| 197 | الفصل السابع: منظمات النمو الحشرية |
| 223 | الفصل الثامن: مانعات التغذية |

الباب الرابع

الاستخدام الآمن لبعض المركبات الكيميائية

| | |
|-----|--|
| 273 | الفصل التاسع: مبيدات غير عضوية منخفضة السمية |
|-----|--|

- 245 الفصل العاشر : طرق آمنة يستخدم فيها مركبات سامة
- 259 الفصل الحادى عشر : محفزات تحطيم الملوثات الكيميائية والمبيدات

الباب الخامس

الزراعة العضوية ومكافحة الآفات

- 265 الفصل الثانى عشر : الزراعة العضوية
- 277 الفصل الثالث عشر : الزراعة العضوية ومشاكل الآفات
- 287 الفصل الرابع عشر : مكافحة البنية للآفات والأمراض
- 307 الفصل الخامس عشر : طرق مكافحة بعض الآفات الهامة
- 317 الفصل السادس عشر : مكافحة البنية للحشائش
- 339 الفصل السابع عشر : تكنولوجيا المبيدات الحيوية

المراجع

- 355 مراجع عربية
- 356 مراجع أجنبية
- 365 الملزمة الملونة

مقدمة

سلامة البيئة .. هى الشاغل الرئيسى فى عقول العلماء ..
البيئة السليمة .. هى الحاضر .. هى المستقبل .. البيئة
السليمة .. البيئة الصحية .. البيئة غير الملوثة .. تهتم الجنين
فى بطن أمه .. تماما كما تهتم العالم فى معمله .. البيئة
السليمة .. تبدأ من المنزل .. وتعتبر الطريق إلى الحقل .. إلى
النهر .. إلى البحر .. ولاتنتهى عند المصانع الكبيرة .. ولانبالغ
إن حذرنا من كبسولات المركبات الفضائية .. التى تنطلق من
.. وتعود إلى كوكبنا .. كوكب الأرض .. قد تحمل معها .. مايلوث
البيئة .. ويحدث مالا يُحمد عقباه .. فيتدمر الأخضر واليابس ..
ويهلك كل متحرك .. وغير متحرك على كوكبنا .. البيئة
مسئولية الجميع .. الصغير .. جنبا إلى جنب مع الكبير ..
الطفل فى حضنته .. العامل فى مصنعه .. العالم فى معمله
.. البيئة مسئولية الجميع .. كل فى مجاله .. نتجنب كل
مايهدم البيئة .. ويقضى عليها .. نتصدى لأى عمل .. يعرضها
للهلاك .

فى مجالنا الزراعى .. لاتكتفى مصانع الكيماويات ومعاملها
.. أن تقذف فى الجو .. بأدخنة التلوث السامة .. بل أيضاً ..
تُغرق الأسواق بمئات الأطنان من الكيماويات الضارة ..
الشركات توظف وسائل الإعلام المختلفة .. مرئية .. مسموعة
.. مكتوبة .. تزين للمستثمرين منتجاتها .. تحلق بهم فى فضاء
الآمال البراقة .. تجسد لهم الفوائد العظيمة التى ستغمرهم ..

تمنيهم بالأموال التى ستتدفق إلى جيوبهم .. فيُقيل الجميع على منتجاتهم .. يستخدمونها بإسراف .. يلا ضوابط للإستخدام .. والنتيجة .. مزيداً من التلوث .. مزيداً من الأمراض .. مزيداً من الموت والهلاك .

إذا فواجبنا .. كزراعيين .. أن نقف بالمرصاد لهذه الهجمة الشرسة من المركبات الكيميائية .. غير الصديقة للبيئة .. غير الصديقة لنا .. كمنتجين .. كمستهلكين .. إذا هذا المرجع .. يدعو إلى الكيمياء الخضراء .. إلى المنتجات الكيميائية الخضراء .. نوضح .. نفسر .. نُذَكِّر بكل ماهو كيميائى .. صديق للبيئة .. حتى يُصبح لدينا .. مبيدات خضراء .

د. أبو شبابة مصطفى

تقديم
الكيمياء الخضراء

تقديم

الكيمياء الخضراء

Green Chemistry

إنّسم علم الكيمياء بخصلة ندر أن تتكرر في غيره. جمع بين نقيضين .. سمعة حسنة ينحني لها الجميع .. وأخرى سيئة .. يفر منها الداني والقاصي .. علماء كيمياء وُضِعَ على رؤوسهم أكاليل الغار .. وعلماء كيمياء ضُربت أعناقهم .. فهم سحرة ودجالين .. كيمياء ساهمت في تطور البشرية ورفاهيتها .. وكيمياء أدت إلى الدمار والخراب.

كتاب الربيع الصامت Silent spring لراشيل كارسون - 1962 - دق ناقوس الخطر .. يحذر البشرية من خطر قادم - في ربيع لاتفرغ طيورهِ ، لاتفتح أزهارهِ ، ربيع تختفى فيه البسمة. وجه آخر للكيمياء .. وجه سيء .. يبعث الخوف والهلع من دمار البيئة.

بدأت الصحوة بتوجيه الأبحاث نحو إزالة أسباب الداء .. قبل البحث عن الدواء. الحد من المواد الملوثة - أثناء العمليات الكيميائية الأولية فيما يُعرف بـ End of the pipe solution - خير من العمل على إزالة ومعالجة مشاكل التلوث الحادثة في البيئة. ظهر مصطلح الكيمياء الخضراء Green chemistry - ليعبر عن مركبات كيميائية غير ضارة لصحة الإنسان .. غير مدمرة للبيئة.

يضم علم الكيمياء - طبقاً لمفاهيم جديدة - ثلاثة أقسام رئيسية:

● كيمياء سوداء Black Chemistry : يصاحبها تلوث ناتج من مصانع تقذف السنة الدخان الأسود - فهي - طواحين شيطانية مظلمة Dark satanic mills.

● كيمياء حمراء Red chemistry : ترتبط بتلوث ناتج عن كوارث وحوادث .. يُذكرنا التاريخ بحوادث مفرعة .. انفجار مفاعل تشيرنوبل - بروسيا - ليس بعيد - وتسرب إشعاع ذرى يعادل 200 مرة من شعاع قنبلة هيروشيما -

الوفيات 32000 شخص. الخسائر 300 مليار دولار أمريكي. يغزو السرطان - خاصة - سرطان الغدة الدرقية جمهوريات روسيا البيضاء وروسيا الاتحادية وأوكرانيا. لانتسبى تسرب غاز Methylysocyanat من أحد مصانع شركة Union Carbide للمبيدات بمدينة Bhopal الهندية عام 1984 - تسمم جميع سكان المدينة في غضون ساعات قليلة ؛ ونُقل أكثر من نصف مليون فرد إلى المستشفيات لتلقى العلاج ؛ لقي أكثر من 8000 فرد حتفهم فور وقوع الحادث ، وإستمرت الوفيات - بعد ذلك - حتى وصلت 20000 شخص مع تشرد مئات الآلاف ؛ تسرب مادة -2,4,7,8- tetrachlorodibenzo-p-dioxin(TCDD) من أحد المصانع شمال مدينة ميلانو في منطقة Lambard في 1976. نفق 3300 حيوان ونبح 80000 حيوان حتى لاتتسرب إلى مصانع الأغذية ، أصيب السكان بأمراض جلدية وأخلبت المنطقة بالكامل ؛ حوادث التسمم بمركبات الزئبق العضوى فى الدول الإسكندنافية - السويد والنرويج - عام 1954 - والعراق - عام 1972 - بسبب استخدام تقاوى قمح معاملة بالمبيدات - مُعدة للزراعة - فى الغذاء الأدمى - أيضاً - حوادث تسرب المواد البترولية من الحقول البحرية - مثل - الحادثة إبان حرب الكويت عام 1991 - أو السفن الجائحة أو الغارقة المحملة بالبترول أو المواد الكيميائية. تدرج الكثير من المواد الكيميائية المستخدمة - حالياً - تحت راية الكيمياء السوداء والحمراء والتي يجب إستبدالها ببدائل الكيمياء الخضراء.

تتوقف الخطوة الناتجة من المخلفات ؛ على كميتها تنتج مادة كلوريد الصوديوم NaCl - مثلاً - كمخلف من إنتاج مُنتج ما بمعدل 10 كجم من كلوريد الصوديوم لكل 1 كجم من المُنتج. لأبعد تخلف 10 أطنان من كلوريد الصوديوم من إنتاج طن واحد مُنتج نهائى مشكلة بينية - إلا أن الوضع سيختلف لو أن كمية المخلف من كلوريد الصوديوم مليون طن من إنتاج 100000 طن مُنتج نهائى.

● كيمياء خضراء Green chemistry : تعنى الإستخدام الأمثل للمواد الخام مع إمكانية إسترجاعها ، تجديد مواردها وتجنب ظهور ملوثات أثناء عملية التصنيع أو بعد الإنتاج - قد تسمى - أيضاً - كيمياء البيئة الحميدة Environmentally benign chemistry ؛ أو الكيمياء المستدامة Sustainable chemistry التى تحافظ على حقوق الأجيال القادمة. قد تُستخدم كلمة Green فى مجال الجمعيات الحقوقية والسياسية للمحافظة على الحقوق المجتمعية والبيئة ، فى حين - يحمل مصطلح Green Chemistry مغزى أكبر من ذلك - ويدعم كل منهما الآخر ولايتعارضان.

صناعات المواد الكيميائية هى المصدر الرئيسى للعديد من المنتجات الهامة - مثل العقاقير والمضادات الحيوية واللدائن والنيلون والبوليستر والوقود والكيميائيات الزراعية من أسمدة ومبيدات. بالرغم من أهمية هذه الكيميائيات فى حياة الإنسان - قد تسبب طرق تحضيرها وتصنيعها مشاكل للبيئة وتؤثر على صحة الإنسان والحيوان ؛ على سبيل المثال - يتخلف عن الصناعات الثقيلة - وحدها - فى الولايات المتحدة الأمريكية أكثر من 3 مليارات طن من المخلفات الكيميائية سنوياً - تتكلف ما يزيد عن 150 مليار دولار فى محاولات معالجتها وتقليل أضرارها.

تهدف الكيمياء الخضراء Green Chemistry إلى محاولة منع التلوث دون التأثير على التكلفة أو معدل الأداء - يفضل التخلص من هذه الملوثات عند المنبع - عند نهاية مخرجها End of pipe solutions - وقيل وصولها إلى أماكن يمكن أن تسبب لها أضراراً بيئية - أى منع حدوث التلوث الأولى Primary pollution prevention. تشمل الأخطار - من وجهة نظر الكيمياء الخضراء - ليس فقط - الأخطار الفيزيائية كالإتفجار Explosive ، الإشتعال Flammability أو التآكل Corrosibility - أيضاً - أخطار عمليات التسمم الحاد أو المزمن Chronic Acute toxicity or Ecological toxicity. يمتد الفقد ليشمل الأضرار الحادثة فى طبقة الأوزون والإستنزاف للموارد غير المتجددة وتراكم المواد غير القابلة للتحلل فى البيئة.

تجدر الإشارة - إلى أنه إذا كانت الدعامة الرئيسية لمفهوم الكيمياء الخضراء هي الإستخدام الأمثل والأمن للمواد الخام ومعالجة مخلفاتها بهدف التخلص الآمن منها - إلا أنه يجب ألا تنسى أن الدعامة التي تلي ذلك - في الأهمية - المناخ الصحي ، عوامل الأمان وإستخدام معدات الحماية الشخصية في مراكز الإنتاج المختلفة.

يجب النظر إلى عملية تصنيف التعامل مع ألوان الكيمياء المختلفة - السوداء والحمراء والخضراء - ونسب هذه الألوان - على أنها قضية نسبية وليست مطلقة - يجب - أيضاً - الأخذ في الإعتبار - المقياس شبه النوعي لدرجة اللون الأخضر في الكيمياء لعملية ما *Semi qualitative measure of greenness of a process* - الذي وضعه العالم Misono - ومدى تأثير ذلك على البيئة. يعتمد المقياس - بدوره - على المواد الخام والطاقة المستهلكة في هذه العملية ، بالإضافة إلى المواد المختلفة عنها ومدى تأثيرها على البيئة وعوامل الأمان بما يفرضه متطلبات واحتياجات الأجيال الحاضرة دون المساس باحتياجات الأجيال القادمة من المواد الخام وحماية المخلفات.

مبادئ الكيمياء الخضراء *Principles of green chemistry* :

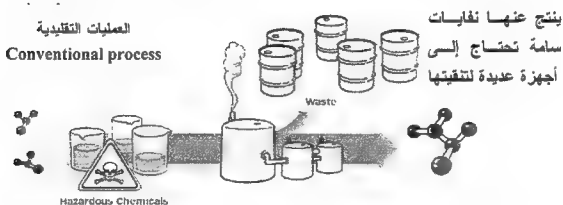
وضع العالمان Anastas and Warner, 1998 في كتابهما - الكيمياء الخضراء : النظرية والممارسة - المنشور في جامعة أوكسفورد - إثني عشرة مبدأ للكيمياء الخضراء ، للحصول على أعلى معدل من الكيمياء والتفاعلات والعمليات الخضراء - أهمها:

- 1 - إستخدام مواد غير خطرة - لتكوين المنتجات المطلوبة دون تكوين نفايات - أو تكوين الحد الأدنى منها - يمكن السيطرة عليها - دون حدوث مشاكل بيئية.
- من الأمثلة التي توضح ذلك - عملية تصنيع حامض الأديبيك *Adibic acid* - حامض دهني ثنائي مجموعة الكربوكسيل $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ ؛ المادة الأساسية لإنتاج النيلون والعديد من العقاقير والمبيدات. تحتاج المصانع منه حوالى

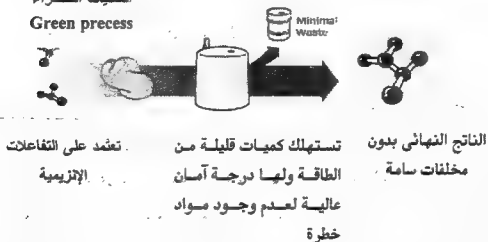
المبيدات الخضراء والمكافحة الآمنة للآفات - ج 2

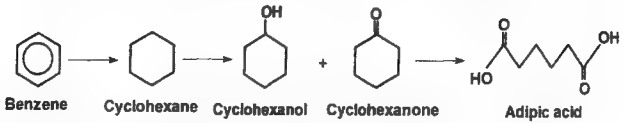
20 مليون طن سنوياً. يحضر حامض الأديبيك - الطريقة الكيميائية التقليدية - بإختزال البنزين إلى هكسان حلقي Cyclohexane - بإستخدام نيكل راني - عامل حفاز - يتم أكسدته إلى Cyclohexanol و Cyclohexanone - على صورة مخلوط يسمى Ketone-Alcohol oil (KA oil) - يتم أكسدته فى وجود حامض النيتريك والهواء الجوى لتكوين حامض الأديبيك وأكسيد النيتروز.

يُستخدَم - فى هذه الطريقة - البنزين كمادة أولية - وهو من المركبات المسرطنة. إضافة إلى ذلك - ينتج أكسيد النيتروز يؤدى إلى زيادة مستوى غاز الضحك بنسبة 10% سنوياً ؛ كما - تسبب الأدخنة المتصاعدة من العامل الحفاز - نيكل راني - تداعيات خطيرة فى الجهاز التنفسي والجهاز الهضمي والأعين.



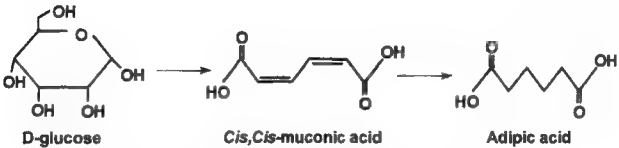
العمليات الخضراء Green process





الطريقة الكيميائية التقليدية لتحضير حامض الأديبيك

استخدمت الأبحاث - طريقة بيولوجية لإنتاج حامض الأديبيك عن طريق سكر الجلوكوز - مادة آمنة - باستخدام نوع من البكتيريا المعدلة وراثياً - *Escherichia coli* - تُعرف بإسم المحفزات البيولوجية - تعمل على الحصول على حامض *Cis,Cis-muconic acid* - يتم هدرجه للحصول على حامض الأديبيك. من مميزات هذه الطريقة - أنها تعالج مشكلتي النفايات العطرية الضارة وزيادة نسبة غاز الضحك ، إضافة إلى أنها - تؤدي إلى تدوير المواد الفعالة ثانية مع عدم تكون مواد سامة.



تحضير حامض الأديبيك (طريقة بيولوجية خضراء)

من الأمثلة الأخرى - في هذا المجال يُستخلص مركب *Paclitaxel* (من العقاقير المضادة لمرض السرطان) بواسطة مذيب *Methylene chloride*. تم تطوير طريقة لإنتاجه لا يُستخدم فيها - هذا المذيب مع خفض تكاليف الإنتاج والحصول على منتج بتركيز أعلى. تتلخص هذه الطريقة - في إستخلاص المركب من أشجار السرو *Yew trees* بكميات كبيرة دون حدوث مخلفات سامة - كما تم إستخدام المادة العضوية المتخلفة من الأشجار كسماد عضوي. يتم - حالياً - تطوير طرق للحصول على المركب من ثمار أشجار البندق *Nut trees* ، ومن بعض الفطريات النامية على

المبيدات الخطراء والمكافحة الآمنة الآفات - ج2

الأشجار - وإن كان المتحصل عليه من المادة الفعالة أقل من الناتج من أشجار السرو.

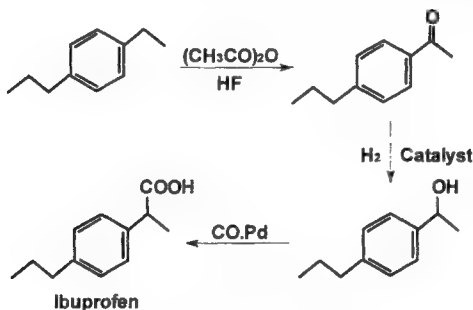
2 - إستخدام موارد متجددة : يمكن تكرار إستخدامها - بدلاً من إستنزاف الموارد والثروات التي يمكن أن تنفذ - مثل البترول والغاز الطبيعي. يُفضل - فى أغلب الأحيان - إعادة تدوير المُنْتَج الذى فقد صلاحيته فى نفس غرض المُنْتَج الأصلي أو لإنتاج منتجات أخرى - حتى لو كانت عملية إعادة التدوير أكثر كلفة من المنتج الأصلي ؛ حيث يعتبر ذلك خياراً مفضلاً ببنياً. إعادة التدوير Recycling للبلاستيك والمبلمرات لإنتاج مُنْتَج مكافئ للمُنْتَج الأصلي - عملية غير مربحة - لكن يمكن إستخدامها فى الحصول على منتجات أقل جودة تستعمل فى أغراض أخرى. لذا - يتم تدوير المخلفات على أسس مفهوم - أن النفايات والنواتج العرضية الناتجة من صناعة معينة يمكن أن تكون Feedstock للعملية ذاتها أو لصناعات أخرى - كما أن المواد المستخدمة فى صناعة معينة لا يمكن إستخدامها فى التدوير مباشرة بل تحتاج - عادة - إلى عمليات معالجة حتى يمكن تدويرها. يمكن - مثلاً - إعادة تدوير الحديد المقاوم للصدأ المستخدم فى صناعة البطاريات وإستخدامه فى صناعات أخرى. أيضاً - تعتبر عملية معالجة وإعادة تدوير المواد الكيميائية وإستخدامها ثانية من المعالجات المرغوبة ببنياً والمربحة - مثل إعادة تدوير مركب هيدروكسيد الأمونيوم.

3 - الإقتصاد فى الذرات المستخدمة فى التفاعلات الكيميائية Atom economy : يتم فى الصناعات الكيميائية - الحصول على مُنْتَج نهائى بنفايات. تهدف التفاعلات النظيفة إلى زيادة كمية المُنْتَج النهائى وتقليل النفايات إلى أقل قدر ممكن أو إلغائها نهائياً - لو أمكن ذلك.

من أهم الأمثلة فى هذا المجال - تحضير مركب Cyclohex-1-ene - عن طريق إضافة مركب Ethene إلى مركب 1,3-butadiene - يتم التفاعل فى خطوة واحدة - بواسطة تفاعل Diels-alder - ويمثل المركب الناتج 100 % من كمية الكيميائيات المستخدمة - دون نفايات.



مثال آخر: تصنيع مركب Ibuprofen - عقار مسكن ومضاد للالتهاب - يصنع المركب على 6 خطوات بنسبة 60 % منتج نهائي و 40 % نفايات. يُصنع - حالياً - على ثلاثة خطوات باستخدام فلوريد الهيدروجين اللامائي HF - كمذيب وكمادة محفزة. حيث نحصل على 80 % منتج نهائي ؛ يرتفع إلى 99 % لو أمكن إستعادة فلوريد الهيدروجين اللامائي وإعادة إستخدامه.

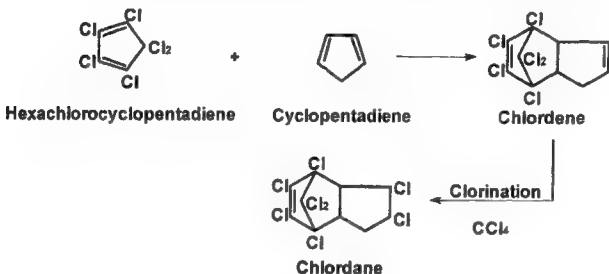


طريق تحضير Ibuprofen المحسنة

4 - إستخدام مذيبات Solvents وجواهر كشافة Reagents آمنة : أغلب أنواع المذيبات العضوية المستخدمة في الصناعة - ضارة بالصحة ولها مردود بينى سلبي ، وقد تُحدث انفجارات وحرائق - مثل Chloroform و Crbontetrachloride. لذا - يستخدم في التفاعلات الكيميائية الخضراء مذيبات وجواهر كشافة غير ضارة للأسمان والبيئة. لايعتبر الماء من المذيبات الشائعة في التفاعلات الكيميائية العضوية نظراً لعدم ذوبان كثير من المواد الفعالة فيه - إلا أنه يمكن إستخدامه في العديد من

المبيدات الخطراء والمكافحة الآمنة للإفات - ج2

التفاعلات ؛ منها على سبيل المثال - تفاعلات Diels-alder التي تستخدم في الكثير من المركبات الهامة - منها تحضير مبيدات الحشرات من مجموعة مركبات Chlorinated cycloienes. فقد تم تحضير مركب Chlordane - عام 1945 - عن طريق تفاعل مركب Hexachlorocyclopentadiene مع مركب Cyclopentadiene - بواسطة تفاعل Diels-Alder reaction - تلاءم مركبات عديدة أخرى من نفس المجموعة. مثال آخر - يُستخدم في أغلب أنواع الطلاء والمواد اللاصقة مذيبيات عضوية - تُجرى الأبحاث حالياً لإستبدال هذه المذيبات العضوية بالماء - أو عدم إستخدام مذيبيات عضوية في إنتاجها.



تحضير مبيد الحشرات Chlordane بواسطة تفاعل Diels-Alder

5 - إستخدام المحفزات الإختيارية Selective catalysts: تقلل المحفزات Catalysts كميات الطاقة اللازمة لإتمام التفاعلات الكيميائية. لكن - وُجد أن المحفزات المعدنية - مثل أكسيد الكروم - تؤدي إلى حدوث مخلفات ضارة - في حين يؤدي إستخدام المحفزات البيولوجية - مثل الخميرة - إلى خفض النفايات وزيادة التفاعلات بنسبة تتراوح بين 16 - 55 % - وعدم الحاجة إلى المواد مؤكسدة. قد تستخدم - أيضاً - محفزات إختيارية في كثير من تفاعلات الكيمياء الخضراء لتحسين خواص التفاعل وإزالة النفايات العرضية. تعتمد صناعة الورق

على مركبات الكلور في عملية التبييض مما يؤدي إلى احتمال زيادتها وتسربها للبيئة. للتغلب على ذلك - يستخدم مركب فوق أكسيد الأيدروجين H_2O_2 كمادة محفزة غير سامة مع ضمان إتمام عملية التبييض على درجة حرارة الغرفة. تعتبر هذه الطريقة طريقة إنتقالية خالية من الكلور الحر كلياً.

6 - يراعى عند تصميم وإنتاج مُنتَج كيميائي - إمكانية تلاشيهِ من البيئة - بعد قيامه بوظيفته - وتحلله إلى مواد ومخلفات غير ضارة بالبيئة .

7 - تجنب - إن أمكن - استخدام المشتقات الثانوية - مثل - المواد المثبطة للتفاعلات والمواد الواقية والمواد المحورة للصفات الفيزيائية والكيميائية.

8 - تطوير طرق وأجهزة تحليل مواد لمعرفة مسار تحلل المُنتَج .. لتجنب مشكلات المواد الضارة الناتجة.

9 - يراعى - قدر الإمكان - عند تصنيع المواد الكيميائية - تقليل احتمالات حدوث أخطار الحوادث الكيميائية مثل التسرب Release ، الانفجار Explosions والحريق Fires.

أمثلة هامة في مجال الكيمياء الخضراء

من الأمثلة الهامة في مجال الكيمياء الخضراء - قيام وكالة الفضاء الأمريكية بتحويل مخلفات الوقود المستخدمة في مركبات الفضاء - إلى سماد نترات البوتاسيوم. الجدير بالذكر - أن الوكالة كانت تُنفق حوالى 700 ألف دولار سنوياً للتخلص من هذه المخلفات. يوضح - هذا المثال - الدور المزدوج للكيمياء الخضراء في إمكانية تحقيق عائد مادي مُجز ؛ إضافة إلى تجنب العديد من المخاطر البيئية للملوثات. مثال آخر - استطاع الباحثون في شركة DOW للكيميائيات تطوير طريقة إنتاج مادة البوليمترين المستخدمة في التعبئة والتغليف باستخدام غاز ثاني أكسيد الكربون - المُعاد استخدامه من صناعات أخرى - كعامل نفخ بدلاً من غازات كلورو فلورو كربون - الفريون - الضارة بطبيعة

المبيدات الخطراء والمكافحة الآمنة الآفات - ج2

الأوزون. كما تجرى الأبحاث على قدم وساق - بإستخدام الأشعة فوق البنفسجية - لتقوية بعض اللدائن النباتية لصناعة منتجات بلاستيك طبيعي يمكن إعادة تدويره أو تحلله في البيئة بمساعدة بعض أنواع البكتريا - بدلاً من المصنعة من المشتقات البترولية.

تُصنّف المبيدات الكيميائية التقليدية Conventional pesticides - تحت بند الكيمياء الحمراء Red chemistry - عند حدوث أخطار وأضرار في أى من مراحل التصنيع ، النقل ، التخزين والتداول أو نتيجة سوء الإستخدام ؛ وتزداد كثافة اللسوء الأحمر كلما تعاطفت هذه الأخطار والأضرار. قد يحدث تسرب في مرحلة التصنيع - مثل - تسرب مادة Methylosocyanate من أحد مصانع شركة Union Carbide بمدينة Bhopal بوسط الهند - عام 1984؛ ويُعزى إليه حدوث التسمم الحاد والمزمّن للعاملين بهذه المصانع. قد يحدث تسمم للعاملين في مجالات نقل وتخزين المبيدات.

يسبب سوء الإستخدام - أيضاً - (خاصة بين الأطفال) - والتغذية على منتجات تحتوي على متبقّيات للمبيدات تتجاوز حدود المستوى المسموح به Tolerance level إلى حدوث أضراراً حادة أو مزمنة. قد تحدث - أيضاً - حالات تسمم للعمال الزراعيين - في حالة دخول مناطق - بعد رشها مباشرة. يمكن أن تُسبب أضراراً جسيمة للكائنات غير المستهدفة - مثل - حيوانات المزرعة ، المناحل ، المفترسات والطفيليات - مالم تتخذ الإحتياطات اللازمة لحمايتها. الجدير بالذكر - يؤدي الإستخدام المتكرر للمبيدات - خاصة - مبيدات الكلور العضوية - إلى تراكمها في أوجه البيئة المختلفة - مما يؤدي إلى حدوث أضرار جسيمة للإنسان والبيئة - أشارت لها راشيل كارسون مبكراً - عام 1962.

أدى الإستخدام المفرط للمبيدات الكيميائية إلى حدوث تداعيات سلبية على كل من النظام الحيوى والبيئة. مما يستدعى إستخدام مبيدات بيولوجية صديقة للبيئة Eco-friendly biopesticides للتغلب على مشاكل الآفات.

سنستعرض - فى هذا الجزء - الطرق والإجراءات التى قد تؤدى إلى تعظيم اللون الأخضر فى مجال مبيدات الآفات وسوف نتصب دراستنا - إن شاء الله - على المحاور التالية:

- أولوية إستخدام المبيدات الحيوية العاقلة (Biorational (Ecorational pesticides.
- إستخدام المبيدات التقليدية - بطرق ووسائل تؤدى إلى تقليل أخطارها قدر الإمكان.
- ألغاء الضوء على أهمية الزراعة العضوية والتكنولوجيا الحيوية.

الباب الأول

مركبات مشتقة من بعض المصادر الطبيعية

والكائنات الحية

- الفصل الأول : الزيوت كمبيدات آفات
- الفصل الثانى : مبيدات حشرات مشتقة من النباتات
- الفصل الثالث : مبيدات حشرات مشتقة من الكائنات الحية الدقيقة

الفصل الأول

1- الزيوت كمبيدات آفات

Oils as Pesticides

1-1. مقدمة

عرف الإنسان النفط (زيت البترول) من قديم الزمان، حيث كان معروفاً عند سكان مصر والعراق وسوريا والهند واليونان وبروسيا وإيطاليا. أطلق عليه قدماء الرومان والإغريق بتروليوم أو الراتنج الصخري والأوروبيون - نفثا - والرومان - باكورا - والإنجليز - الزيت المعدني والصينيون - " إيفي - يو".

استُخدم النفط - في الأزمنة القديمة - للإضاءة وكمادة رابطة وعازلة في البناء وفي الأغراض الحربية وغيرها. يوجد في المخطوطات القديمة - للطبيب الإغريقي هيبوقراط والروماني فيتروفي - عدد كبير من وصفات الأدوية التي يدخل النفط في تركيبها. استُخرج النفط - في تلك الأزمنة - بالطرق البدائية حيث كان يُجمع من أماكن خروجه إلى سطح الأرض. تطورت الطرق - بعد ذلك - إلى ما يُعرف بالإستخراج البئر. أصبح للنفط - في العقود الأخيرة - أهمية كبيرة متعددة الأشكال مرتبطة بالصناعات البتروكيميائية التي تدخل في صناعات عديدة - مثل الكحوليات الصناعية والكاوشوك والبلاستيك والأقمشة الصناعية والأسمدة والمبيدات وغيرها.

بالرغم من استخدام الزيوت البترولية كمبيدات للحشرات مُبكراً - عام 1763 - إلا أنها كانت محدودة الاستخدام حتى القرن التاسع عشر. استُخدم في البداية - كل من النفط والكبروسين - بطريقة بدائية كمادة سامة للحشرات - رشاً على سطح الماء لقتل يرقات البعوض. استُخدمت - أيضاً - مستحلبات الزيوت لتطهير المخازن من الحشرات الضارة بالحبوب المخزنة. لتلافي ضرر الزيوت البترولية - بالنباتات، تم خلط الكبروسين بالماء، إلا أن - هذه المخاليط - لم تكن ثابتة وتسببت في إتلاف أوراق النباتات. لتلافي هذا الضرر - استُخدمت الزيوت على صورة مستحلبات في الماء.

استُخدم أول المستحلبات عام 1870. أمكن عام 1874 التوصل إلى مستحضر من كل من الكيروسين والصابون والماء. طُرِح أول مستحضر تجارى على صورة مستحلب زيتى فى الأسواق عام 1904. ثبت عام 1923 أن للمستحلبات - المصنوعة من زيوت التشحيم تأثير فعال ضد بعض الحشرات القشرية. أثبتت الأبحاث - عام 1930- أن بعض الزيوت عالية النقاوة (الزيوت البيضاء white oils) والخالية من الأيدركربونات غير المشبعة يمكن إستخدامها بأمان على أوراق النباتات.

تتوافر - حالياً - الزيوت المستخدمة فى مكافحة الآفات من مصادر متنوعة - زيوت بترولية، قطرانية، نباتية أو زيوت الأسماك.

1-2. زيوت بترولية Petroleum oils

التفط (زيت البترول) - خليط مركب من مواد هيدروكربونية - غازية، سائلة وصلبة - إلى جانب منات المركبات الأخرى - التى لايمكن حصرها - والتى يتרכب منها البترول. يوجد مركبات عديدة من الألدروجين والكربون تحتوى أكسجين، آزوت، فوسفور، أو كبريت. يوجد أربع أنواع من المركبات فى البترول الخام :

1-2-1. مركبات أليفاتية Alephatic compounds

تتكون من سلاسل كربونية مفتوحة - مستقيمة أو متشعبة - تتضمن :

أ- مركبات برافينية Paraffins: يُشتق إسم - برافين - من الكلمتين اللاتينيتين Parum ومعناها قليل؛ وكلمة affinis ومعناها فعالية. تُسمى بارافينات لثباتها وقلة فعاليتها الظاهرة. ثبت أخيراً - أن للبارافينات نشاط وفاعلية عالية - تحت ظروف ملائمة. مركبات مشبعة الرمز العام لها $C_n H_{2n+2}$. البترول - المصدر الرئيسى لابلط سلاسل المركبات العضوية. ثنائية العنصر - الكربون والهيدروجين - تحتوى على روابط مشبعة. أبسطها الميثان CH_4 والإيثان C_2H_6 . المركبات الأولى من سلسلة البارافينات - غازات عديمة اللون فى الدرجة العادية من الحرارة وهى الميثان، الإيثان،

البروبان، البيوتان؛ أما تلك المحصورة بين البنتان والهيبتاديكان - فهي سوانل عديمة اللون، ومايبقى فهي أجسام صلبة عديمة اللون؛ قليلة الرائحة. تزداد درجة غليان كل مجموعة عن سابقتها المباشر - يزيد عنه بمجموعة ميثيلين - بمقدار 10%، كما تزداد درجة الانصهار والزوجة تدريجياً من مجموعة إلى أخرى بشكل مماثل لدرجة الغليان. لها خواص طبيعية ضعيفة. لجميع البارافينات كثافة أصغر من الواحد.

ب- مركبات الأوليفينات Olefins والأسيتيلينات Acetylenes: مركبات اليفاتية - غير مشبعة - تتميز بوجود رابطة مزدوجة بين ذرتي الكربون - في حالة الأوليفينات - ورابطة ثلاثية بين ذرتي الكربون - في حالة الأسيتيلينات. نواتج تكسير البترول - أهم مصدر صناعي للمركبات مفتوحة السلسلة غير المشبعة التي تحوى على رابطة مضاعفة أو أكثر، الأوليفينات - أبسط مركباتها الإثيلين C_2H_4 - تتشابه كل من الأوليفينات والبارافينات في خواصها الفيزيائية؛ عديمة اللون والرائحة عندما تكون نقية، تغلى في درجات حرارة أعلى قليلاً من درجة الهيدروكربونات المشبعة التي لها نفس العدد من ذرات الكربون وذات التركيب المشابه. الأوليفينات أشد فعالية من البارافينات التي تحتاج تفاعلاتها إلى درجات الحرارة المرتفعة أو إلى الضوء المنشط.

1-2-2. مركبات حلقية

تشمل نوعين من التركيبات :

أ- مركبات برفينية حلقية : حلقية مشبعة منها البنتان الحلقى Cyclopentane والهكسان الحلقى Cyclohexane. خواصها الفيزيائية - تشبه خواص البرافينات المشبعة ذات السلسلة المفتوحة - إلا أنها - تختلف في أن للبرافينات الحلقية درجة غليان أعلى وكثافة أكبر من البارافينات ذات السلسلة المفتوحة التي تحتوى على نفس عدد ذرات الكربون. زيادة كميات هذه المركبات في الزيت - تزيد لزوجته.

ب- مركبات حلقية عطرية Aromatic compounds - تحتوى على حلقة غير مشبعة مثل البنزين والنفثالين والتولوين والزايلين.

1-3. الخواص الطبيعية للزيوت البترولية

1-3-1. الكثافة والوزن النوعي Density and specific white

الكثافة Density: كمية المادة الموجودة في وحدة الحجم. الكثافة والوزن النوعي من أهم الخصائص المميزة لنوعية النفط وإحتوانه على قطرات منخفضة الغليان والتي تتمتع بكثافة منخفضة وعلى إحتوانه على الراتنجات ذات الكثافة المرتفعة - كذلك - على نوع الابدروكربونات السائدة الداخلة في تركيبه. يُطلق إصطلاح الوزن النوعي للسائل أو الغاز على وزن وحدة حجمه.

من المعروف أن كثافة - أيدروكربونات مجموعة الميثان - أقل من كثافة النفثينات التي لها نفس عدد ذرات الكربون. النفثينات بدورها أقل من كثافة الأيدروكربونات الأروماتية؛ لذا يدل - مقدار كثافة النفط على تركيبه - بشكل تقريبي ومبدئي. تتراوح كثافة أغلب أنواع النفط بين 0.82 - 0.90 - قد تنخفض الكثافة - في بعض الأحوال الشاذة - إلى 0.75 أو تزداد إلى 1؛ كما تقل الكثافة للمنتجات النفطية بإرتفاع درجة الحرارة. يعبر عن وحدة الكثافة بـ جم/سم³. يعبر عن الكثافة - عادة - بدرجات بومية (Baume) أو على حسب جدول الوزن النوعي الخاص بمعهد American Petroleum Institute - يشبه تقريباً مقياس بومه Baume scale. تتراوح كثافة الزيت الخام بين 0.65 - 1.06 أما الكيروسينات التي تُستخدم عادة كزيوت أساسية لمبيدات الحشرات فهي 0.78 - 0.80 . تتراوح كثافة زيوت التشحيم التي تُستخدم في إبادة الحشرات من 0.84-0.92.

1-3-1-1. طرق تقدير الكثافة:

- استخدام الأريومتر: من أبسط الأجهزة. يعمل على أساس قانون أرشميدس. يستخدم بغمس الجهاز في المنتج مباشرة. دقة التقدير 0.001 بالنسبة للمنتجات منخفضة اللزوجة؛ 0.015 للمنتجات اللزجة.
- استخدام الميزان الأندروستاتي: (ميزان فستفال - مور) - يعمل - أيضاً - على أساس قانون أرشميدس. يمكن عن طريقه - الحصول على درجة من الدقة أكثر 0.0005 في تقدير الكثافة.

- استخدام قنينة الكثافة: دقة القياس 0.0001 - تعتمد هذه الطريقة على مقارنة وزن المنتج البترولي المأخوذ في حجم معين مع وزن نفس الحجم من الماء عند نفس درجة الحرارة.
- استخدام مجموعة الهيدرومترات القياسية: قياسات روتينية سريعة. تُجهز العينة عند درجة الحرارة المنصوص عنها في المواصفات القياسية (15 درجة مئوية) ثم تنقل إلى مخبر مدرج في نفس درجة الحرارة تقريباً - يوضع الهيدرومتر المناسب - بعد ذلك - في العينة ويترك حتى يصل لحالة الإتزان. تؤخذ قراءة الهيدرومتر وتسجل درجة حرارة العينة. يوضع المخبر ومحتوياته - إذا لزم الأمر- في حمام ثابت الحرارة لتجنب حدوث أى تغيير في درجة الحرارة أثناء الإختبار. لتقدير الوزن النوعي لمادة يُقسَم وزن الجسم على حجمه. يختلف الوزن النوعي باختلاف الوزن الجزئي كما يختلف - أيضاً - باختلاف التركيب.

1-2-3. اللزوجة Viscosity

يطلق إسم اللزوجة أو الإحتكاك الداخلى للسائل على مقاومة السائل لإزاحة إحدى طبقاته بالنسبة لطبقة أخرى تحت تأثير قوة خارجية. اللزوجة الإصطلاحية - عبارة عن النسبة بين زمن تدفق 200 مللى من الزيت عند درجة حرارة الإختبار وبين زمن تدفق نفس الحجم من الماء المقطر عند درجة 20 مئوية. تتغير لزوجة المنتجات النفطية مع تغير درجة الحرارة فتقل بارتفاع درجة الحرارة وتزداد بانخفاضها. تعتبر لزوجة الزيوت وتغيرها بتغير درجة الحرارة دليلاً هاماً على نوعية الزيوت وبناء الأيدروكربونات الداخلة في تركيب القططات الزيتية. تؤدي - أيضاً - زيادة طول سلسلة الألكيل الجانبية في الأيدروكربونات النفثينية والأروماتية مع الإحتفاظ بعدد ثابت من الحلقات في الجزء إلى زيادة لزوجتها - في حين - يؤدي إرتفاع عدد الحلقات وزيادة تفرع السلاسل الأجنبية إلى خفض اللزوجة.

درجة اللزوجة من أهم الخواص التي يحسب لها حساب وتؤخذ بعين الإعتبار عند

حينار الزيوت لإستخدامها فى رش اشجار الفلكهة أثناء البيات الشتوى او أثناء الصيف - حيث تكون الزيوت المعنوية الاقل لزوجة أكثر أمانا عند إستخدامها على النموات الخضرية؛ كما تفصل - الزيوت ذات اللزوجة المنخفضة للإستخدام فى المناطق الباردة بعكس الحال فى المناطق الحارة. تتراوح درجة لزوجة الزيوت المستخدمة ضد الحشرات بين 40 - 100 ثانية سيبوليت (المدة اللازمة بالتوائى لممرور حجم قدره 60 مل من العينة خلال فتحة قياسية تحت ظروف ثابتة)؛ فى حين - تفضل الزيوت الثقيلة 100-150 ثانية سيبوليت لأنها أشد فعلاً فى سد الأنابيب الهوائية فى الحشرات إلا أن لها أثراً سلباً على النبات. لذا - تُستخدم - عادة - شتاءً على أشجار الفلكهة المتساقطة الأوراق. الزيوت الأخف 50-70 ثانية سيبوليت أكثر نقاءاً - لذا - تُستخدم صيفاً على الأشجار. الزيوت من فئة الكيروسين 30-40 ثانية سيبوليت عالية النقاوة - تُستخدم فى عمل محاليل الرش المستخدمة فى المنازل بعد إضافة بعض المواد الفعالة لها مثل البيرثرينات الطبيعية.

1-2-3-1. طريقة سيبوليت لقياس درجة اللزوجة: تستخدم هذه الطريقة لتقدير لزوجة المنتجات البترولية عند درجات حرارة من 21.5 - 99 مئوية. يُستخدم فى جهاز سيبولت فتحة قياسية ثابتة تسمى (فتحة عامة الأغراض Universal orifice) لقياس لزوجة المنتجات البترولية التى تستغرق فى مرورها أكثر من 32 ثانية. لا يُستخدم هذه الطريقة فى السوائل التى تستغرق مدة أكثر من 1000 ثانية - يجب أن يوضع جهاز تقدير اللزوجة والحمام المائى بعيدين عن التيارات الهوائية والتغيرات السريعة فى درجة حرارة الجو؛ بحيث تضمن أن تكون العينة بعيدة عن الأبخرة والأتربة خلال التجربة. يجب أن ينظف الجهاز بمذيب مناسب كما يجب أن تحفظ درجة حرارة الحجرة من 20 - 30 درجة مئوية، مع تسجيل الدرجة الفعلية. يعاير جهاز سيبوليت بإستخدام سائل ذى لزوجة قياسية معلومة ولا يُستخدم الجهاز إذا زاد الخطأ فيه عن 1 % . عند بدء إستخدام الجهاز - يملأ الحمام المائى بالماء وتثبت درجة حرارته - كذلك - درجة حرارة الحوض المحيط بالعينة.

ترشح العينة خلال منخل (100مش). يُستقبل المترشح في الجهاز حتى يصل إلى سطح العينة إلى شفة الجهاز. تقلب العينة بمحرك حتى تصبح درجة حرارتها ثابتة عند الدرجة المطلوب قياس اللزوجة عندها (± 0.03 مئوية). يتم ذلك - خلال دقيقة من التقليب المستمر ثم يقلب بترموتر اللزوجة المثبت في حامل الترمومتر في حركة دائرية (30-50 لفة في الدقيقة) في مستوى أفقى. توضع قارورة الإستقبال المدرجة تحت الجهاز بحيث يمر الزيت من طرف الأنبوبة إلى القارورة ملامساً جدارها الداخلى. تنزع سدادة الجهاز مع تشغيل stop watch - يتم إيقافها عند مرور 60 مل من العينة إلى القارورة ويسجل الزمن بالثواني.

1-3-3. اختبار التقطير للزيوت المعدنية

Volatility or distillation range

يُستخدم هذا الاختبار- لبيان مدى تطاير الزيوت المعدنية المستخدمة في تحضير مستحلبات رش الأشجار - يتم ذلك - بتقطير 100 مل من العينة في قارورة سعة 250 مل؛ بتسخين الزيت على لهب أو بواسطة سخان كهربائى. يجمع المتقطر في مخبر مدرج سعة 100 مل ارتفاعه حوالى 25 سم على أن يكون المخبر مدرجاً من أسفل إلى أعلى والتقطير بمعدل 4 - 6 مل في الدقيقة. تسجل قراءة الترمومتر المثبت في فوهة قارورة التقطير عندما يتجمع كل 5 مل من المتقطر؛ تستمر عملية التقطير حتى يتجمع 95 مل من المتقطر في المخبر المستقل. المواصفات القياسية للزيوت المستخدمة في رش الأشجار (التقطير بمقدار 50 % بالحجم عند 330 إلى 375 درجة مئوية). كقاعدة عامة - تزداد فعالية الزيوت المعدنية في قتل الحشرات كلما قلت درجة التطاير.

1-3-4. تنقية الزيوت بالحامض (اختبار الكبريتة)

تحتوى منتجات تقطير البترول - عادة - على كبريتيد الهيدروجين والمركباتات (RSH) ذات الروائح الكريهة - تسبب تآكل الأوعية المعدنية - كذلك الكبريتيدات وثنائى الكبريتيدات والكبريتيدات الحلقية ومشتقات الثيوفين Thiophene وكبريتيد رباعى الميثيلين Tetramethylene sulphid وغيرها. تعتبر هذه المركبات من

الشوائب ولها نشاط كيميائي كبير حيث تتأكسد بسهولة مسببة عكارة في الزيت. تجعل أيضا - للزيوت تأثير حامضي. تقاس درجة نقاوة الزيت بالنسبة القابلة للكبريتة. فالزيوت العالية النقاوة - زيوت خالية من المركبات غير المشبعة؛ كلما زادت نسبة المواد غير المشبعة قلت نقاوة الزيوت المعدنية. يعتبر اختبار الكبريتة مقياساً لدرجة نقاوة الزيت المعدني ونسبة ما يحتويه من المشتقات غير المشبعة والتي تتأثر بحامض الكبريتيك المركز 98.6 % تحت ظروف قياسية موحدة. يتحسن لون الزيت - بزيادة استهلاك حمض الكبريتيك - وتتخفض قابليته للتفحم ويرتفع ثبات الزيت للأكسدة.

1-3-4-1. طريقة اختبار الكبريتة: يؤخذ 5 مل من العينة بواسطة ماصة نظيفة وجافة. تُنقل إلى قارورة الكبريتة النظيفة الجافة. ينقل 20 مل من حامض الكبريتيك 98.6 % إلى كل قارورة. تنقل القوارير من ذلك الحامل ثم تثبت في حمام البخار مع الرج لمدة 10 ثوان على فترات - 10 دقائق - لمدة ساعة. يتم الرج يدوياً أو آلياً بطريقة منتظمة. بعد التسخين والرج لمدة ساعة - تبرد قوارير الكبريتة إلى درجة حرارة الغرفة مع إضافة مقدار كافٍ من حامض الكبريتيك المركز 95 % لرفع الزيت في عنق القارورة إلى أعلى التدرج. توضع القوارير في جهاز الطرد المركزي الخاص - يدور بسرعة حوالي 500 - 700 لفة في الدقيقة - لمدة 10 دقائق. تنقل القوارير إلى حمام مائي مثبت على درجة 25 درجة مئوية. تؤخذ قراءات حجم الزيت. يعبر حجم الزيت الذي لا يمتص في طبقة حامض الكبريتيك مقياساً للمواد المشبعة أو غير المكبرتة في العينة. بقسمة حجم الزيت الكلي وبضرب خارج القسمة $\times 100$ نحصل على النسبة المئوية لحجم المواد المشبعة غير المكبرتة في الزيت المعدني المختبر. يفضل إزالة حوالي 85 - 100 % من الأيدروكربونات غير المشبعة إذا كانت الزيوت ستستخدم كمحلول رش على أوراق النباتات؛ بينما إذا استخدمت كمحلول رش في فترة السكون الشتوي على النباتات أثناء سكون العصارة فإن إزالة 70 - 85 % من هذه الأيدروكربونات غير المشبعة يعتبر كافياً. في حالة الزيوت التي تُستخدم على الأوراق في الصيف - تزال 90 - 98 % من الأيدروكربونات غير المشبعة.

1-3-5. اختبار اليود Iodine Value

يقدر بكمية اليود التي امتصت بواسطة المركبات الأليفاتية غير المشبعة الموجودة في الزيت . يجرى هذا الاختبار بنفس طريقة اختبار الكبريتة.

1-4. استخدام الزيوت البترولية كمبيدات حشرات

تسمى - أحياناً - زيوت معدنية Mineral oils . يرجع استخدامها كمبيدات حشرات إلى عام 1763 - لكنها - لم تنتشر إلا في القرن التاسع عشر. تُستخدم الزيوت المعدنية في مجال مبيدات الآفات كما يلي:

- رشاً أثناء البياض الشتوي Dormant winter spray ضد الحشرات القشرية، الخُلم، بيض الحشرات وبعض يرقات حشرية الأجنحة ذات البياض الشتوي.
- كمحاليل رش صيفية لمقاومة المن، البق الدقيقي، الأكاروس، التريس والحشرات القشرية. يجب أن تكون الزيوت - في هذه الحالة - عالية النقاوة نسبياً وخالية من الجزء غير المشبع لتجنب حرق النموات الخضرية والثمارية؛ عكس الحال - بالنسبة للزيوت الشتوية حيث تقل الحاجة إلى هذا الحذر والحيلة.

- تُستخدم بعض الزيوت عالية النقاوة لمكافحة العديد من الآفات الحشرية على المحاصيل الحقلية - مثل - الذبابة البيضاء، المن، التريس، البق الدقيقي، الحشرات القشرية، الأكاروسات وفي مكافحة حشرة Corn earworm على نباتات الذرة. يُستخدم - أيضاً - مخلوط من الزيوت النباتية وبكتريا B.t. - تحت اسم "Zea-later" لمكافحة الحشرة السابقة عن طريق معاملة القناة الحريرية لنباتات الذرة. قد تسبب الزيوت آليات مكافحة ثانوية للحشرات - مثل - إجبار الحشرة على تعديل سلوكها مما يؤدي إلى إعاقة عملية وضع البيض أو عدم تمكنها من التغذية. تُستخدم بعض الزيوت - إضافة إلى قدرتها على مكافحة المباشرة لكل من الحشرات والأكاروسات - في مكافحة بعض الأمراض النباتية الفيروسية المنقولة بواسطة الحشرات - مثل المن - نتيجة

منع الحشرات من التغذية على النباتات المصابة بالفيروس ونقلها إلى النباتات السليمة.

1-4-1. ميكانيكية إحداث التأثير السام للزيوت المعدنية

تظهر حشرات الذباب المنزلى عند المعاملة بزيوت معدنية - مثل الكيروسين - مقاومة ثم تخر صريعة Knock down مع ظهور شلل بصورة متدرجة ينتشر من الأرجل الخلفية إلى الأجزاء الأمامية. تستعيد الذبابة حيويتها - غالباً - بعد حوالى 5 - 15 ساعة؛ بكامل نشاطها وخصوبتها؛ حيث يرجع مظهر التخدير المصاحب لهذه الحالة - فقط - لأسفكسيا الخنق؛ أيضاً - لإذابة الزيوت المعدنية للدهون مما يسمح لها بالنفاذية وإتلاف الأنسجة العصبية ولو بصفة مؤقتة.

بنفس الطريقة - إذا غُوِمِلَ سطح ماء راكد محتوى على يرقات البعوض بالكيروسين تكون اليرقات أكثر قابلية للتسمم من الحشرات الكاملة حيث تصاب بالتخدير ثم تسقط للقاع خلال 10-20 دقيقة. تساعد الزيوت المعدنية - التى تحتوى مجاميع أوليفينية أو أروماتية - فى قتل الحشرة أسرع من الزيوت المعدنية المنقاة.

تدخل الزيوت المعدنية الخفيفة - مثل الكيروسين - الثغور التنفسية والقصبان، الهوائية بصورة أسرع بكثير من الزيوت المعدنية الثقيلة. تتناسب سرعة سريان الزيوت فى القصبان الهوائية طردياً مع قطرها. بالرغم من أن للكيروسين قوة تخلل سريعة لقصبان الحشرات القشرية الحمراء؛ إلا - أنه يُطْرَد ثانية بالحركات التنفسية؛ يُفقد - بعد ذلك - بالتبخير. أما المواد اللزجة - فتتخلل تماماً وتبقى داخل القصبان. كما ذكرنا - تتناسب سرعة سريان الزيوت فى القصبان الهوائية طردياً مع قطر القصبه - أى يزداد تخلل الزيوت فى القصبان الهوائية طردياً كلما كَبُرَ القطر. على ذلك - فكلما تخلل الزيت إلى الفروع كلما إحتاج إلى قوة أكبر لطرده. من المتوقع دخول الزيوت المعدنية إلى داخل القصبان ببطيء وفى وقت أطول؛ حيث يعوق عملية الدخول ضغط الهواء المحبوس فى القصبان الهوائية. لوحظ من الناحية العملية - أنه بعد توقف حركة الزيوت المعدنية لبعض الوقت - يتحرك الزيت المعدنى فجأة بسرعة

كانما قد تم التخلص تماماً من الضغط المقاوم. قد يكون للتأثيرات الشعرية بعض الأثر في معاونة الزيت المعدني على الحركة كما قد يكون لإتهيار الجزء الخارجي من القصبات - وهو من الظواهر التي تلازم التسمم بالزيوت المعدنية - الأثر في سرعة توجيه الزيوت المعدنية من القصبات إلى الأنسجة الداخلية. تميل الزيوت الأروماتية لإحداث هذا التأثير أكثر من الزيوت البترولية الأليفاتية. لوحظ في الحشرة القشرية الحمراء أن بعض الزيوت - التي توقفت عن الإستمرار في التخلل - تعود فجأة إلى التخلل نتيجة لإختفاء الضغط داخل القصبات. قد يحدث عكس ذلك - إذ يزداد التخلل نتيجة لحركة التهوية. يزداد التخلل في يرقات البعوض نتيجة لهبوط الضغط في الأجزاء غير الممتلئة. قد تحمي يرقات البعوض نفسها بانقباض الفتحات التنفسية عند تعرضها للزيوت الأروماتية؛ لذا - فتأثيرها القاتل يكون أبطأ من الزيوت الأليفاتية السامة.

تنتشر الزيوت داخل القصبات الهوائية والقصبات الشعرية وتتخلل أبخرتها بلازما الدم خلال جدر القصبات والقصبيات الهوائية. ثم تأخذ أبخرة هذه الزيوت طريقها إلى العقد العصبية. تذيب بعض المواد - كالبنزين - الدهون الموجودة في الأنسجة وتؤثر على الأعصاب، مما يترتب عليه - أيضاً - التأثير على الأنسجة المجاورة مثل أى مادة سامة أخرى بالملامسة.

إضافة إلى التأثير الإبادة المباشر للزيوت المعدنية - فإن لها تأثيراً باقياً لأمد طويل، لأنها تترك غشاءً من الزيت فوق النموات الخضرية. تعوق هذه الطبقة المتخللة - إستقرار الحشرات التي تهاجم الأجزاء المرشوشة وعدم تمكنها من التغذية فتتوت. الأثر الباقي الطويل ذو أهمية كبيرة في الوقاية من بعض الحشرات القشرية وبعض أنواع الأكاروس؛ كما أن للزيوت تأثيراً على طور البيض. تتكون طبقة قشرة البيضة أو الكريون Chorion - من كربين خارجي سميك من بروتين دهني وداخلي رفيع من البروتين. يحدث التخلل - في بعض الحالات - خلال الثقوب الدقيقة جداً التي توجد في الكريون أو من منطقة النقيير. تنفذ الزيوت البترولية - في

بيض خنفساء القثاء - خلال الكريون المسامي؛ فُتحّث داخله طبقة زيتية - يقتصر التخلل - فى بعض حالات أخرى - على فتحة النقيير. حيث يكون الكريون غير مسامي. فى حالة البيض الموضوع من إناث صغيرة - تغلق فتحات الكوريون والنقيير ببروتين مصبوغ ويغطى الكريون - بعد ذلك - بطبقة شمعية وتَمُر المحاليل المائية من الجزء الخارجى للنقيير ببطء؛ أما الزيوت - فتتقد بسرعة أكبر لأن لها القدرة على إزالة أو خدش الطبقة الشمعية. يدخل الزيت إلى الببضة ويتداخل مع بعض النظم الحيوية فيها - كمبيد للبيض. يعتبر بيض حشرة المن مقاوم للزيوت المعدنية. لذا إتجهت الأبحاث نحو الفينولات والكريزول و DNOC . وُجِدَ أن تأثير الفينول هو تليين القشرة وينشأ عنه تحطيم الكريون ويتخلل حامض الخليك الكريون ببطء؛ أما محلول الجير والكبريت Lime sulphur فيؤدى إلى جفاف الكريون وتصلبه مما يؤدى إلى جفاف الجنين بداخلها وموته.

تدل بعض الشواهد - أيضاً - على أن الزيوت المعدنية تحدث الإبادة للبيض دون تخلل الكريون نتيجة تصلب غلاف القشرة مما يؤدى إلى منع عملية الفقس - كما فى بيض أكاروس العنكبوت الأحمر. قد تتسبب معاملته بالزيوت الصيفية - أيضاً - فى حدوث خلل فى التوازن المائى فى الببضة.

من طرق مكافحة الكلاسيكية القديمة - مازالت تُستخدم حتى الآن فى مكافحة البعوض - رش طبقات أو أغشية سمكية من الزيوت المعدنية بمعدل 10-15 لتر للدونم (1000 متر مربع) من المسطحات المائية التى قد تعيش فيها يرقات البعوض.

الزيوت المعدنية سامة فى حد ذاتها؛ لذا - يجب أن تنتشر فوق المسطح المائى بأكمله فى شكل غشاء منتظم يتغلغل النموات الخضرية - كلما أمكن ذلك. يجب أن تكون التركيزات المستخدمة منها آمنة للأسماك والحيوانات المستأنسة والإنسان والنبات وكافية لأداء فاعليتها ضد يرقات البعوض. يتوقف ذلك على مجموعة من العوامل:

- خفض التوتر السطحي للماء - يجعل اليرقات لا تستطيع أن تبقى في الطبقة تحت السطحية المعرض للهواء مما يحرمها من القدرة على التنفس.
- تعمل طبقة الزيت السطحية فوق الماء كحاجز يمنع إتصال جهاز اليرقة التنفسي بالهواء فيؤدي للخنق.
- إمتصاص اليرقات لنواتج سامة من الزيوت المعدنية خلال الماء.
- يسد الزيت المعدني القصبات الهوائية عن طريق دخول الزيت إلى السيفون الخاص بالتنفس.
- يؤثر دخول الزيت إلى القصبات الهوائية على الأنسجة المجاورة - كأي مبيد آخر بالملامسة.

لتحقيق ذلك - يجب أن يكون الزيت مطابقاً للمواصفات الطبيعية والكيميائية والبيولوجية التالية :

- الحد الأقصى للوزن النوعي 0.94 عند 30 درجة مئوية.
- حجم المنقطر كحد أقصى 5 % عند 200 درجة مئوية. يقدر بالطريقة التي ذُكرت في تقدير درجة التقطير (11 - 3 - 3). تتوقف درجة ثبات غشاء الزيت المعدني على نسبة إحتوائه على المواد عالية التطاير. إقتراح ألا يحتوى الزيت المعدني المستخدم أكثر من 5 % من المواد التي تُقطر عند درجة 200 مئوية.
- درجة الإشتعال أو الوميض Flash Point بحد أدنى مقداره 65.6 مئوية .
- درجة اللزوجة بحد أقصى 100 ثانية عند 21.1 درجة مئوية؛ لذا - تقف اللزوجة العالية عقبة في طريق فاعلية الزيوت المعدنية الثقيلة. إقتراح ألا تزيد لزوجة الزيوت - المبيدة لليرقات - عن 100 سنتي ستوكس عند 21.1 درجة مئوية. يتم تقديرها بواسطة جهاز سيبوليت - عام الأغراض (راجع 1-2-3-1).

- ضغط الإنتشار Spreading pressure : يجب ألا يقل ضغط الإنتشار للزيوت المعدنية الفعالة ضد يرقات البعوض عن 23 داي/سم. يجب ألا يقل ضغط

الإنتشار عن 46 دايين/سم إذا كان المطلوب أن تخترق وتغلغل طبقة الزيت النوات الخضرية المائية لتصل إلى اليرقات المختبئة. يقدر ضغط الإنتشار بمقارنة مدى إنتشار قطرات من درجات الزيت الثلاثة فوق سطح ماء نظيف بمحاليل قياسية لحدود ضغط الإنتشار المطلوب لدرجات الزيت الثلاثة ويستعمل لذلك :

- يُعطى محلول 10% وزن/حجم من كحول الأوليل فى زيت البرافين الطبى ضغط إنتشار مقداره 25 دايين / سم.

- يُعطى محلول 1% وزن/حجم من كحول التربينول فى زيت البرافين الطبى ضغطاً مقداره 18 دايين/ سم.

○ الحد الأدنى لثبات غشاء الزيت Film stability ساعتان. يكفى سمك الغشاء أو طبقة الزيت المعدنى - 10 ميكرون - لإعطاء درجة الثبات والفاعلية المطلوبة؛ بينما لو إنخفض سمك هذه الطبقة إلى 1- 2 ميكرون - يعطى ذلك - نتائج خاطئة؛ أما إذا كان الزيت المعدنى - مجرد مادة حاملة أو مذيبة مثل الكيروسين فى مركّزات الـ د.د.ت - يكفى غشاء سمكه 0.2 ميكرون فقط - - لأن المهم هو نشر المبيدات.

○ نسبة المواد الذائبة فى طبقتى الزيت والماء كحد أقصى 2.5%.

○ السمية ضد يرقات البعوض:

Anopheles stephensi حد أدنى 90 % موت عند 25 منوية

Aedes aegyti حد أدنى 75 % موت عند 25 منوية

1-4-2. إستخدام الزيوت المعدنية كمواد حاملة أو مخففة أو مذيبة للمبيدات:

تَحْضُر المِجَالِيلِ المِتْجَانِسَةِ للمبيدات بإذابة المبيد مباشرة فى الماء - كما هو الحال فى مبيدات - تراكلوروفون - ماتكوزيب. إذا كان المبيد غير قابل للذوبان فى الماء - يجب الإذابة فى مذيب عضوى - مثل محاليل المبيدات فى المذيبات البترولية التى تُستَخدَم لمكافحة الحشرات المنزلية ومحاليل المبيدات فى المذيبات العضوية فى الأيروسولات لإستخدامها ضباباً Thermal fog - أو رذاذاً فى المباني

أو المناطق المكشوفة. هذه المحاليل عالية السمية لوحدة المساحة المرشوشة - لأن الزيوت أو المذيبات البترولية تساعد في حمل المادة الفعالة إلى موقع إحداث تأثيرها السام أو إلى داخل الجسم في الكائن المعامل. قد تصل قطرات الزيت إلى مواضع لاتصلها قطرات المحلول المائي لتعرض قطرات المحلول المائي للمتبخر بصورة أكبر من سرعة تبخر المذيبات البترولية أو المعدنية؛ إضافة إلى ذلك - تتميز قطرات الزيت بقدرتها على الإنتشار فوق السطح المعامل لتغطية مساحة قد تصل إلى خمسة عشر ضعفاً بالنسبة للمساحة التي يشغلها المحلول المائي بنفس الحجم من القطرات. للمذيبات العضوية والزيوت المعدنية آثارها الضارة على النبات - حيث يعتمد التأثير السام على النوات الخضرية - على قدرة هذه المذيبات والزيوت على النفاذية وإختراق أنسجة النبات. قدرة النفاذية للزيوت المعدنية - أيضاً - من أهم الصفات التي تميز فاعلية الزيوت البترولية ومستحلباتها ضد الحشرات القشرية.

أوضح Kalfarni وزملاؤه عام 1959 أن للزيوت والمذيبات العضوية غير المتطايرة والمذيبة للدهون - القدرة على أن تبلل كلاً من المبيد والآفة؛ لذا - يؤدي وجودها - ليس فقط - إلى زيادة دخول المبيد إلى جسم الآفة بل أنه يسرع من إنتشار جزيئات المبيد في جسم الآفة. يعمل الزيت أو المذيب العضوي - أيضاً - على إستعادة كميات المبيد المختفية داخل الفجوات والمسام في السطح المعامل لتعزيز تركيز المبيد المتصل بالآفة . العوامل المحددة لنجاح المذيب العضوي :

○ القدرة على حمل المبيد خلال الطبقة الشمعية الخارجية للكيوتكل حتى يصل معظمه للسطح البيئي بين الدهون وطبقة البروتين التالي.

○ المقدرة العالية على التوزع الجزئي بحيث ينتقل من طبقة الدهون إلى طبقة البروتين خلال السطح البيئي.

○ قدرة المذيب على الإحتفاظ بالمبيد مع القدرة على أن يذوب جزئياً في الطبقات المائية التي تتخلل خلايا الكيوتكل الداخلي حتى يحمل المبيد ليصبح معداً للإنتقال لموضع الأثر السام.

○ غير قابل للتطاير السريع - قبل أن يستكمل جميع الخطوات السابقة.

تطبيقاً للعوامل السابقة - تُصنّف المواد البترولية التي تُستخدم كمذيبات إلى قسمين رئيسيين:

أ- مواد تتبخر وتتطاير بسرعة بعد الرش مباشرة - مثل التولوين والزيلين والمواد المماثلة. تترك هذه المواد - المبيد في طبقة على السطح المعامل. تتميز هذه المحاليل بقلّة نفاذها خلال أنسجة النبات.

ب- مواد لا تتطاير وتغطي السطح المعامل بمحلول من المبيد والمادة المذيبة بعد تبخر الماء مثل الزيوت المعدنية والنافثينات. تزيد هذه المذيبات من قدرة المبيد على النفاذ داخل أنسجة النبات مما يعقد الأمر بالنسبة للرغبة في سرعة التخلص من الآثار الباقية. تنتشر قطرات الزيوت المعدنية لتغطي حوالى خمسة عشر ضعف أقطارها الأصلية عن طريق خفض زاوية تماس القطرة مع سطح النبات. يعوض هذا الميل للإنتشار - النقص في التغذية على أساس الأقطار الأصلية للقطرات. يرجع سلوك الزيوت المعدنية إلى القابلية على الإنتشار العالى على سطح النبات للتشابه الكيميائى بين طبقة الشموع التى تغطي كيوكل النموات الخضرية للنبات وبين قطرات الزيوت البترولية الهيدروكربونية.

قد تكون أهم صفات الزيوت المعدنية - قدرتها على النفاذية Penetration خلال الحشرات. تقل النسبة المئوية للزيوت المعدنية المنزقة - بعد رش مستحلباتها فوق النبات - فى نسبتها عن سائل الرش الأصيل مما يدل على ميل السطح المعامل - وهو النموات الخضرية - على تفضيل الإحتفاظ بنسبة أكبر من الزيت لتسائل التركيب غير المحب للماء فى الحاليتين. تسمى هذه الظاهرة إحتفاظ تفضيلى أو إبتلال تفضيلى Retention or Wetting Professional.

يمكن خلط الزيوت مع زرنیخات الرصاص وبعض السموم المعدنية الأخرى كى تزيد من تأثيرها الفعال. من أهم التطبيقات فى هذا المجال - إستخدام الزيوت فى

المبيدات الخضراء والمكافحة الآمنة للإفات - ج2

مستحضرات معلقة زرنبيخات الرصاص التي ترش على أشجار التفاح - لزيادة كمية المتخلف من هذا المبيد فوق الأشجار. أمكن بإحلال الزيوت المعدنية - كمادة حاملة - محل الماء زيادة المتخلف لأن سطوح الأشجار تحتفظ بالزيوت بدرجة أكبر؛ كذلك - فإن حبيبات الزرنبيخات قابلة للبلل أكثر بالزيت مما يجعلها تتركز في طبقة الزيت المتخلفة.

وُجد أن الزيوت القابلة للإستحلاب - التي تحتوى مسود مستحلبة قابلة للذوبان في الزيوت - أكثر كفاءة في نشر وتوزيع مبيد الكريوليت وفلوسليكات الباريوم أكثر من أنواع الزيوت الأخرى؛ إضافة إلى ذلك - يزيد إستخدام زيوت قابلة للإستحلاب مع بعض معلقات المساحيق في الماء - المتخلف من المبيد مع تحقيق توزيعه المتجانس أكثر مما لو كانت هذه المعلقات في بيئة مائية فقط؛ كما - لن يتم الإحتفاظ أو الإبتلال التفضيلى بغير المواد المستحلبة Emulsifiers المذابة في الزيوت وستبقى الحبيبات معلقة في الماء ليفقد معظمها مع الماء المنزلق (شكل 1 - 1).



شكل (1-1): تأثير المواد ذات النشاط السطحي في خفض التوتر السطحي بين جزيئات الماء

تؤدى الزيوت المعدنية - أيضاً - وظيفة المواد البائية للمتخلفات Builders dposit - كما يدعم وجودها في مخلوط الرش زيادة المتخلف. من الصفات المميزة للمواد البائية للمتخلفات - أنها تسبب تجمع حبيبات المبيد الصلبة المعلقة لتكوّن حبيبات أكبر تميل للإفصال عن الماء مؤدية إلى حدوث زيادة في كمية المتخلفات. ولعل عملية التجمع هذه - أوحث بتسميتها مواد بائية للمتخلفات.

يلاحظ تلازم زيادة كمية المتخلفات مع صفة تجانس إنتشاره فوق السطح المرشوش. يدل مظهر المتخلف على أن هناك - أيضاً - تحسناً في صفات الإنتشار يصاحب تأثير المواد البائية. تلتصق حبيبات المبيد الصلبة مباشرة - عملياً - بالنموات الخضرية المعاملة في لحظة الرش الأولى ولا يحدث لها إعادة توزع مع الماء الزائد الذي ينسحب تاركاً الأوراق والنموات الخضرية. من الثابت أن هذه المواد - البائية للمتخلفات - تزيد من قدرة حبيبات المبيد على السطح المعامل - العكس ليس صحيحاً - بمعنى أن المواد اللاصقة ليست بالضرورة مواد بائية للمتخلفات.

الزيوت المعدنية القابلة للإستحلاب؛ أكثر المواد كفاءة كبايات للمتخلفات ولعلها أرخصها سعراً. فهي تكسب حبيبات المبيد الصلبة المعلقة صفة صمغية غير محبة للماء. لها القدرة - أيضاً - على تجميع الحبيبات المعلقة بمعادلة شحناتها لمساعدتها على التجمع؛ إضافة - إلى ذلك - فإن الزيت - في هذه الحالة - يكون على صورة غير محبة للماء وتميل للإلتصاق أكثر بسطوح النبات محتفظة بالمبيد الذي ينفصل عن طبقة الماء لميله للإبتلال أكثر بالزيت مما يضاعف المتخلفات وزيادة الفعالية.

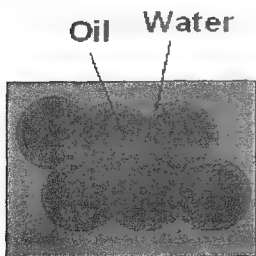
من أمثلة المواد البائية للمتخلفات - إضافة كبريتات معدنية للكبريت القابل للبلل لإسراع تجمعه عقب الرش مباشرة فيزداد مقدار ثبات المتخلف الملتصق بالسطح المعامل.

1-2-4-1. المستحلبات الزيتية: المستحلبات - نُظْم فردية وسط الإنتشار والمادة المنتشرة سوائ - مثل - مستحلب الزيت في الماء. يتراوح - عادة - حجم حبيبات السائل المنتشرة 0.1 - 1 ميكرون أو أكبر قليلاً. تُستخدَم زيوت الرش عادة على صورة مستحلبات - مخاليط من الزيت والماء التي يوزع فيها الزيت توزيعاً دقيقاً كحبيبات دقيقة جداً في الماء بفعل بعض المواد المستحلبة. تحتفظ المستحلبات بخواصها - على الأقل - حتى يتم رشها على النباتات. تعمل المواد المستحلبة Emulsifiers على منع الانفصال. يراعى أن طبيعة وكمية المادة

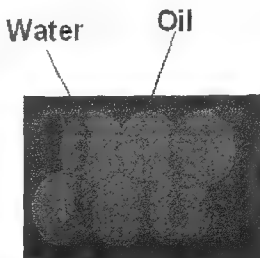
المستحلبة هي التي تحدد كمية الزيت التي تحتفظ بها أجزاء النبات أو التي تتراكم على النبات و سطوح أوراقه؛ لذا - يجب أن تضبط بحيث تعطي كمية من الزيت تكفي لقتل الحشرات مع تلافي وجود أية زيادة تؤثر على القلف أو تحدث بقعاً على الأوراق وثمار الفاكهة.

1-1-2-4-1. أنواع المستحلبات Types of Emulsions:

- أ- مستحلب زيت في ماء: الماء - وسط الإنتشار والزيت - المادة المنتشرة. وهو المطلوب في مجال التطبيقات الزراعية (شكل 1-2).
- ب- مستحلب ماء في زيت (مستحلب مقلوب Envert emulsion): الزيت - وسط الإنتشار والماء - المادة المنتشرة (شكل 1-3).



شكل (1-3) مستحلب ماء في الزيت
مستحلب مقلوب Envert emulsion



شكل (1-2) مستحلب زيت في الماء

يتم التمييز بين النوعين بالطرق التالية:

- أ- يوضع قليل من المستحلب على شريحة؛ يضاف إليها نقطة زيت فإذا امتزجت بسرعة - دل ذلك - على أن الزيت هو وسط الإنتشار.
- ب- يضاف للمستحلب نقطة من محلول صبغة تذوب في الزيت ولا تذوب في الماء؛ فإذا تلون المخلول كان المستحلب ماء في زيت أما إذا كان المستحلب زيت في ماء فإنه لا يتلون.

ج - قياس درجة التوصيل الكهربائي للمستحلب؛ فإذا كان وسط الإنتشار هو الماء كانت درجة التوصيل عالية.

يطلق تعبير انعكاس صورة المستحلب Reversion of emulsion على تحويل مستحلب من نوع - زيت فى الماء - إلى مستحلب - ماء فى زيت - أو العكس. يطلق تعبير كسر المستحلبات Breaking of emulsion على ظاهرة انفصال الصورة المكونة للمستحلب إلى طبقات منفصلة واضحة يمكن رؤيتها بالعين المجردة. يتم كسر المستحلب - إذا تجمعت دقائق المادة المنتشرة وتحولت من الأبعاد الفردية إلى أبعاد أكبر حتى يتم انفصال المواد المكونة للمستحلب إلى طبقات منفصلة مميزة.

العوامل التى تؤدي إلى كسر المستحلبات:

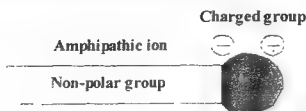
أ- عوامل كيميائية: مثل إضافة غرويات أو اليكتروليتات - تؤدي إلى تجميع الحبيبات الفردية بدلاً من تفرقها فى وسط الإنتشار. نتيجة الإضافة - يكسر المستحلب وتفصل صورة المواد المكونة له إلى طبقات منفصلة. مثل عسر الماء نتيجة وجود كاتيونات ثنائية من المغنسيوم أو الكالسيوم.

ب- عوامل طبيعية: أهمها انخفاض درجة الحرارة أو ارتفاعها؛ كذلك تأثير القوة الطاردة المركزية.

1-2-2-4. المواد ذات النشاط السطحي Surfactants: ينقسم التركيب

الكيميائى للمواد ذات النشاط السطحي Surfactants إلى ثلاثة مجموعات رئيسية:

أ- مواد أنيونية Anionic surfactants: تتركب مركبات هذه المجموعة - من سلسلة طويلة غير قطبية يرتبط فى نهايتها مجموعة أنيونية محبة للماء. تسمى هذه المركبات بالمواد الأنيونية ذات النشاط السطحي لأن هذا النشاط يرجع إلى الأيون الأمفيبي Amphipathic ion الذى يحمل الشحنة السالبة مثل Cl^- أو So_4^{--} المتعادل مع الشحنة الموجبة.



تتواجد المواد الأنيونية ذات النشاط السطحي فى عدة أنواع؛ الأول : كبريتات الألكيل - على صورة أملاح الصوديوم. وجد أن عدد ذرات الكربون المثالى فى السلسلة الهيدروكربونية 12 ذرة، كما فى مركب كبريتات اللوريل والصوديوم Sodium lauryl sulphate (Dreft®).



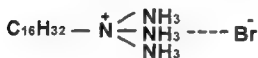
أما الثانى: مشتقات حامض السلفونيك (السلفونات Sulphonates). تتربك من سلفونات الألكيل والصوديوم المحتوية على مجموعة عطرية كما فى مركب Sodium dodecyl benzene sulphonate (Dispersols®).



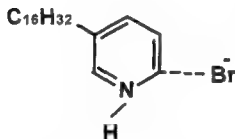
تحضر المواد الأنيونية ذات النشاط السطحي من الزيوت الطبيعية أو من المنتجات البترولية (أسعارها مناسبة)؛ لذا - تتبعها أغلب المنظفات الصناعية والصابون. فى المقابل - لهذه المواد عيبين أساسيين، الأول: تفاعل الأيون الأمفيبي Amphipathic ion مع الأيونات المعدنية لتكوين مركبات غير ذائبة فى الماء - عملية الذوبان أساسية للنشاط السطحي لهذه المركبات. ربما تكون الأيونات المعدنية جزءاً من مكونات المادة الفعالة للمبيد أو قد تتواجد فى الماء العسر Hard water. قد يتفاعل الأيون الأمفيبي - أيضاً - مع أيونات الأيدروجين لتكوين أحماض كما فى بعض الحالات (مثل الصابون) - يؤدى إلى إتخفاض كفاءة النشاط السطحي للمادة؛ أما العيب الثانى: فإن أغلب الأيونات فى المواد ذات النشاط السطحي قليلة الذوبان فى الزيوت الهيدروكربونية. وجد أن المواد ذات النشاط

السطحي المحتوية على سلسلة متفرعة - أعلى فاعلية وأكثر ثباتاً في البيئة من المركبات ذات السلسلة المستقيمة. لذا - فإن المنظفات التي تحتوى على سلسلة متشعبة تسمى بالمنظفات القوية Hard detergents .

ب- مواد كاتيونية Cationic surfactants: تحتوى على مجموعة حاملة لشحنة موجبة في الأيون الأمفيبي Amphipathic ion. منها - مركبات الأنيوم الرباعية Quaternary ammonium المتجانسة مثل مركب Cetyl trimethylammonium bromide والحلقية غير المتجانسة مثل مركب Cetyl pyridinium bromide. مجموعة Cetyl ($C_{15}H_{31}CH_2$) - المتواجدة في هذه المركبات عبارة عن سلسلة كربونية طويلة لها صفات محبة للدهون - تؤدي إلى عمل توازن مع ذرة النيتروجين الرباعية التي تحمل شحنة موجبة محبة للماء. يُحصل عليها من إختزال حامض البالميتك ($C_{15}H_{31}COOH$) Pallmatic acid إلى كحول السيتايل Cetyl alcohol. في الواقع - فإن من مميزات المواد ذات النشاط السطحي الكاتيونية - تكلفة في بعض الأحيان عدم تفاعل الشحنة الموجبة فيها مع الكاتيونات الموجودة في الماء أو في تركيب المواد المتفاعلة كما أن لها فاعلية كمبيدات للفطريات أو البكتيريا. من عيوبها - ترسيبها بواسطة أي مشتقات أيونية .



A tetra alkylammonium salt
(Cetyl trimethylammonium bromide)



An alkylpyridinium salt
(Cetyl pyridinium bromide)

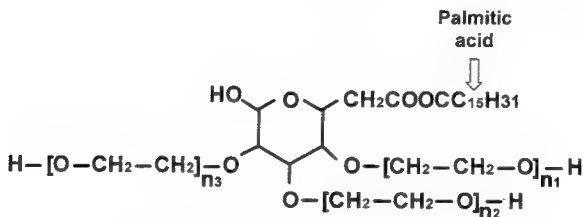
ج- مواد غير أيونية Non-ionic surfactants: تختفى - في هذه المركبات - المجموعات الطرفية القطبية المتأينة - بالتالي - تختفى الخواص القطبية. لذا - فهي مقاومة للماء العسر وليس لها القدرة على الإشتراك في تفاعلات جانبية. يرجع

المبيدات الخضراء والمكافحة الآمنة للآفات - ج2

سبب إنتشار هذه النوعية من المركبات - فى السنوات الأخيرة - إلى أنها أكثر ذوباناً فى الهيدروكربونات ومثابيهة للزيوت أكثر من المواد المنظفة الأيونية. العديد من المواد ذات النشاط السطحى غير الأيونية - عبارة عن مشتقات من Polyethylene oxide يمكن تحضيرها كما يلى:

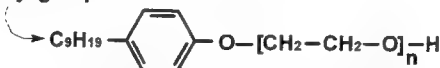


أول المركبات التابعة لهذه المجموعة - سلسلة مركبات Tween®. وُجد أنه عندما تكون المجموعة "R" إستر يحتوى Sorbitol anhydride متحد مع أحماض دهنية مختلفة - تتكون سلسلة من المركبات؛ مثل مركب Tween 40 الذى يحتوى على مشابيهات Polyoxyethylene sorbitan monopalmitate. تحتوى سلسلة أخرى من المركبات - سلسلة كربونية طويلة. قد تستبدل هذه السلسلة بحلقة فينولية كما فى مركبات Polyoxyethylene nonyl phenolate حيث تختلف قيمة n باختلاف المنتجات وتعطى كل منتج خواص مميزة.



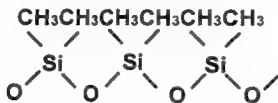
Polyoxyethylene sorbitan monopalmitate

Branch-chain
nonyl group



Polyoxyethylene nonyl phenolate

عند خلط مادتين - من المواد ذات النشاط السطحي غير الأيونية - تختلف قيمة n اختلافاً كبيراً. يؤدي هذا - إلى زيادة كفاءة هذه المخاليط حقلياً أكثر من استخدام كل مركب على حدة. تعتمد خواص النشاط السطحي - لهذا المركب - على التوازن بين الخواص المحبة للماء Hydrophilic (يمكن تنظيمها بواسطة ذرات الأكسجين) والخواص المحبة للزيوت Hydrophobic (وظيفة مجموعة - C_9H_{19} - كذلك التنظيم الحادث لمجاميع C_2H_5). تحتوي بعض مستحضرات المبيدات على خليط من مادتين لهما نشاط سطحي - أحدهما - يحتوى على سلسلة متشعبة وبها شحنة أنيونية وأخرى غير أيونية؛ خلطهما - أكثر كفاءة من استخدام كل مادة على حدة. تستخدم هذه المخاليط على أساس خلط أربعة أجزاء من المواد غير الأيونية مع جزء واحد من المواد الأيونية. هناك مركبات أخرى من Polyoxyethylene oxide - تستخدم كمواد مبللة Wetting agents. تعمل هذه المواد على تثبيت متبقى المبيد على أوراق النبات عند تبخر الماء بعد ترسب القطرات؛ في حين - تساعد خواص المذيب على نفاذ المبيدات الجهازية. استخدمت - حديثاً - مركبات من Dimethylsilicones كمادة ناشرة Spreading agents. لهذه المواد خواص رائعة كمواد مبللة Wetting agents حيث تعمل بكفاءة عالية جداً باستخدام تركيزات صغيرة جداً منها. كما هو واضح من التركيب الكيميائي لها - تعمل ذرات الأكسجين على جذب الماء في حين تعمل مجاميع الميثايل المزدوجة كمادة محبة للدهون.



Polydimethylsilicone

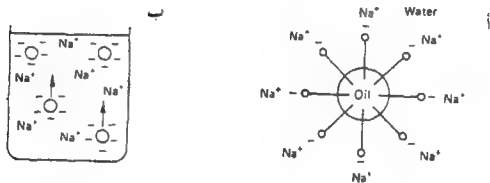
1-4-2-3. ميكانيكية الإستحلاب Mechanism of Emulsification: نفترض

نظرية Hildebrand أن المواد ذات النشاط السطحي -تتكون من سلسلة هيدروكربونية

المبيدات الخضراء والمكافحة الآمنة للإفات - ج2

طويلة ومجموعة طرفية قطبية (سالبة أو موجبة) أو غير قطبية - محبة للماء.
تتجه المجموعة المحبة للماء لتتغمس في الماء وتتفخ لإرتباط عدد من جزيئات الماء بها؛ في حين - تتغمس السلسلة الهيدروكربونية في الزيت. تفترض النظرية - أيضاً - أنه إذا كان مقطع الجزء القطبي أكبر من مقطع الجزء غير القطبي - يؤدي ذلك - لتكوين مستحلب زيت في الماء. ويصبح الماء هو وسط الإنتشار والزيوت هو المادة المنتشرة - هذا ما يحدث - عند إستخدام صابون الصوديوم أو البوتاسيوم.

ترتبط المجموعة القطبية - بوجه عام - بعدد كبير من جزيئات الماء فيصبح مقطعها أكبر بكثير من مقطع الجزء في الطرف غير القطبي حيث توجد السلسلة الهيدروكربونية فقط - شكل (1-4 أ) - تكون المجموعة القطبية المحبة للماء أكبر في مقطعها. يندفع الماء نتيجة الحيز الأكبر الذي تشغله - ليشغل مكان وسط الإنتشار مغلفاً قطرات الزيت التي تكون المادة المنتشرة - أي يتكون مستحلب زيت في الماء (شكل 1-4 ب).



شكل (1 - 4) أداء المواد ذات النشاط السطحي لوظيفتها في ثبات المعلقات والمستحلبات

1-4-2. طرق عمل المستحلبات:

أ- إستخدام جهاز مجاتسة Homogeizer - يمرر السائلين المراد إستحلابهما - تحت ضغط عال - خلال فتحة ضيقة؛ مما يؤدي إلى تكسير السائلين أثناء مرورهما إلى حبيبات في النطاق الغروي وتضاف المادة المستحلبة كعامل مثبت للمستحلب أثناء عملية المزج.

ب - استخدام طاحونة غروية - تمرر السوائل في طبقة رقيقة جداً على أقراص تدار بسرعة كبيرة. يحدث - أثناء هذه العملية - خلط وتفريق للمستحلب بإضافة المادة المستحلبة.

ج - استخدام الموجات فوق الصوتية Ultrasonic waves - طريقة حديثة تعتمد على وضع طبق من الكوارتز في حمام زيتي ويعرض الطبق للذبذبة بسرعة كبيرة باستخدام تيار متردد سريع تتناسب سرعته مع درجة الذبذبة. بذلك - وتحت تأثير ذبذبات هذه الموجات فوق الصوتية - يدور الطبق الكوارتز بسرعة ويرتفع الزيت إلى أعلى بشكل نفورة فيتجزء السائل إلى دقائق صغيرة متفرقة في السائل الآخر في وجود المادة المثبتة للمستحلب.

1-4-2-5. أنواع الزيوت المستخدمة:

أ- زيوت مباشرة: تستخدم مباشرة على صورة رذاذ Fine mist أو على صورة أيروسولات Aerosols أو بواسطة رشاشة ذات ضغط عالي أو تعريض الزيت مباشرة لتيار سريع قوى من الهواء حتى يخرج الزيت على هيئة جزيئات دقيقة جداً لها مظهر البخار أو الضباب.

ب- زيوت المزج في الخزان Tank mix oils: تحضر مباشرة قبل استخدامها بإضافة الزيت والمادة المستحلبة ومادة ناشرة كل على حده إلى الماء في خزان الرش. يستحلب المحلول بعد التقليب الجيد والمزج الميكانيكي مع إضافة نسبة قليلة من مادة ناشرة. يلزم في هذه الحالة - التقليب الشديد المستمر في خزان الرش أثناء إعداد المخلوط وأثناء رشه.

ج - مستحلبات الزيوت: تشمل معظم زيوت الرش الحديثة - التي تحضر وتستخدم بحيث يكون مخلوط سائل الرش المخفف بالماء مستحلباً بدرجة ضعيفة سرعان ما ينفصل الزيت عن الماء ثم يحتفظ بالزيت اختياريّاً فوق سطح النبات - خاصة - النباتات التي تتميز سطوحها بطبقة شمعية. الغرض من الماء - في هذه الحالة - نشر الزيت وتوزيعه بانتظام فوق سطح الأشجار. بعد إتمام الرش - ينزلق

المبيدات الخطراء والمكافحة الآمنة الآفات - ج2

معظم الماء إلى الأرض - لعدم ميل السطوح المعاملة للاحتفاظ بكميات كبيرة منه - ويسقط إلى الأرض 95 % من جملة سائل الرش. هكذا - يحتفظ السطح المعامل من الأشجار بطبقة من الزيوت المعدنية وحدها والكمية الباقية من الماء والتي لا تنزلق تتبخر بالتدريج؛ لذا - تقدر كفاءة زيوت الرش من هذا النوع بمقدار قطرات الزيت المنزلة - فكلما كانت منخفضة دل ذلك على ارتفاع كفاءة هذا النوع من زيوت الرش.

يوجد نوعان من المستحلبات الزيتية :

أ- مستحلبات زيوت مركزة Oil emulsions: بدأ استخدام هذا النوع من الزيوت عام 1924- كانت تسمى المستحلبات سريعة الإنكسار- لتمييزها عن المستحلبات الزيتية الثابتة والتي تسمى المستحلبات القابلة للإمتزاج بالماء. مستحلبات - هذا النوع - عبارة عن سوائل أو عجائن لها شكل المايونيز Mayonnaise تحتوى على 80-90 % زيت مع كمية قليلة من المادة المستحلبة والماء - مكونة Stock pre partitions. هذا المستحضر- سهل الإختلاط بالماء عند مزجه أثناء عملية الرش. من عيوبه - أن المواد ذات النشاط السطحي ذات تركيب يسمح بارتعاس أو كسر صورة المستحلب بتأثير عسر الماء أو التخزين؛ لذا - يجب الإهتمام بتخزين هذه الزيوت طبقاً للقواعد التى تنظم ذلك - حيث تؤدي حرارة الشمس ودرجات التجمد إلى فصل مكونات المستحلب. أول مظاهر عدم الثبات - حدوث ظاهرة الـ Creaming.

ب- زيوت معدة للإستحلاب Emulsify oils: تسمى - أيضاً - زيوت مستحلبات قابلة للإمتزاج بالماء. ظهرت بعد عشر سنوات من استخدام الزيوت سريعة الإنكسار. حيث تذاب المادة المستحلبة Emulsifiers فى الزيت المعدنى بدون إضافة ماء. لذا - تتكون المستحضرات من 98 - 99 % زيوت بترولية - درجة كفاءتها أعلى بكثير من سابقتها. تتميز بدرجة كافية من الثبات النسبى. تصلح الزيوت القابلة للإستحلاب لتغطية سطوح النباتات بطبقة ثابتة لحد كبير من الزيوت المعدنية؛ لذا - ينتشر استخدامها ضد الحشرات القشرية والبق الدقيقى والأكاروس. يجب أن يكون المستحلب ثابتاً ومتجانس القوام وخالياً من المواد الغريبة وأن يتحقق فيه الخواص الآتية:

- الحد الأدنى للنسبة المئوية بالوزن للزيت المعدنى لا يقل عن 76 % .
تقدر النسبة المئوية للزيت المعدنى فى المستحلب المركز عن طريق وزن حوالى 10 جرام من عينة المستحلب المركز فى قنينة بابلوك ثم تخفف العينة بإضافة 10 مل من الماء الساخن. يضاف - بعد ذلك - كمية يتراوح حجمها بين 5 - 10 مل من حامض الكبريتيك (التخفيف بنسبة 1:1). توضع القنينة فى حمام مائى ساخن لمدة خمس دقائق حتى يتسنى فصل الزيت. يضاف كمية مناسبة من محلول كلوريد الصوديوم المشبع حتى ترتفع طبقة الزيت المنفصلة إلى عنق القنينة المدرج. تنقل القنينة إلى جهاز الطرد المركزى لمدة 5 دقائق على سرعة 1200 لفة فى الدقيقة حتى يتم فصل الزيت نهائياً. تترك القنينة حتى تصل درجة حرارتها إلى درجة حرارة الغرفة ويسجل حجم الزيت المنفصل - يراعى - خصم نسبة كل من الغينولات والأحماض الدهنية إن وجدت.

$$\% \text{ للزيت المعدنى فى المستحلب } = \frac{\text{وزن الزيت المعدنى المنفصل}}{\text{وزن عينة المستحلب}} \times 100$$

- إختبار الفاعلية - يجب أن يكون الحد الأدنى للفاعلية 95 % . تختار حديقة معتنى بأشجارها - متوسطة الإرتفاع (3 - 4 م) . نسبة الإصابة بالحشرة القشرية فوق المتوسط. تقسم الأشجار - التى وقع عليها الإختبار - إلى مجموعات بطريقة عشوائية بحيث تمثل حالة الأشجار بالحديقة. يقدر المحلول اللازم للشجرة الواحدة بحوالى 25 لترأ.

تفحص الأشجار المعالجة بعد مضى 21 يوم من العلاج لتقدير نسبة الفاعلية فى كل مجموعة. تؤخذ العينات - من الأشجار - بطريقة عشوائية - 50 ورقة / شجرة - تمثل الأجزاء المختلفة. تفحص الأوراق وتعد الحشرات الموجودة عليها - الحية أو الميتة - وتحسب النسبة المئوية للفاعلية بواسطة معادلة أبوت Abbott المحورة للإستخدام فى التجارب الحقلية:

المبيدات الخضر والمكافحة الآمنة للإفات - ج2

$$\text{النسبة المئوية لفاعلية المبيد} = \frac{\text{معاملة المقارنة} - \text{نسبة الإصابة في المعاملة بالمبيد}}{\text{نسبة الإصابة في معاملة المقارنة}} \times 100$$

تفحص النموات الخضرية - بعد إتمام التجربة - لتسجيل الحروق أو تساقط الأوراق أو الثمار - إن وُجدت - مقارنة بأشجار تجربة المقارنة؛ كما يسجل تأثير المعاملة على الأعداء الحيوية بحصر أعدادها قبل وبعد المعاملة - مقارنة بتجربة المقارنة.

1-4-2-6. معدلات استخدام المحلول للأشجار المثمرة

تقدر كمية المحلول للشجرة الواحدة بطرق مختلفة:

- حسب عمر الشجرة : تحتاج الشجرة عمر سنة إلى لتر واحد من المحلول في الرش الشتوى - تخفض الكمية إلى 3/2 كمية المحلول قبل أو بعد الإزهار.
- حسب محيط جذع الشجرة : كلما زاد طول المحيط زادت كمية المحلول اللازمة حسب الجدول التالى :

| المحيط / سم | 30 | 40 | 60 | 80 | 100 | 110 |
|--------------------|----|----|----|----|-----|-----|
| كمية المحلول / لتر | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 40 |

● حسب محيط تاج الشجرة :

حجم محلول الرش باللتر - فى حالة الرش أثناء فترات النمو المختلفة

$$= \text{قطر التاج (م) } \times \text{ارتفاع التاج (م) } \times 0.3$$

أما فى حالة الرش الشتوى يستبدل - فى المعادلة الرقم 0.3 برقم 0.5. عموماً - يمكن اعتبار معدل محلول الرش الشتوى هو:

2500 لتر/هكتار- فى حالة استخدام الرشاشات الهيدروليكية

1200 لتر/هكتار فى حالة استخدام طريقة الرش بالحجم المنخفض Low

.volume

الجدير بالذكر - يتساقط فى الرش الشتوى حوالى 90 % من كمية محلول الرش

على الأرض ويتبقى 10 % من الماء تحتوى على 85-90 % من كمية الزيت فى المحلول.

1-5. استخدام الزيوت البترولية فى مكافحة الحشائش

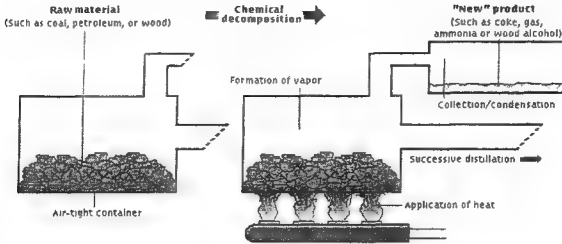
يُعزى تأثير الزيوت على نباتات الحشائش إلى زيادة الطبقات الدهنية فى الخلايا - نتيجة تخلل الزيت لطبقة الكيوتيكل والثغور التنفسية مما يؤدي إلى خروج العصارة الخلوية - بالتالى - موت هذه الخلايا. كما يُستخدم فى أغراض أخرى - مثل - تأخير عملية التزهير وتخفيف حمل الأشجار - فى المحاصيل البستانية .

1-6. زيوت قطرانية Tar oils

تنتج من التقطير الإتلافى للفحم الحجري أو الخشب، حيث ينتج القطران والكريزوت من الفحم الحجري. ينتج القطران - فقط - من الخشب. يستخدم القطران فى معاملة أجسام الحيوانات لوقايتها من بعض الطفيليات - أيضاً - لوقاية الأخشاب من الأرضة (النمل الأبيض). أما الكريزوت فيستخدم - فقط - فى معاملة الأخشاب وأساسات المساكن الخشبية لوقايتها من الأرضة.

1-6-1. التقطير الإتلافى (الإنحلال الحرارى) :

الإنحلال الحرارى هى عملية حرق جزئى للمحتوى العضوى للمواد الصلبة بمعزل عن الهواء باستخدام مصدر حرارى خارجى فتتفصل هذه المكونات العضوية بواسطة مجموعة من عمليات التكسير الحرارية والتفاعلات التكثيفية إلى غازات و سوائى و مواد صلبة. تستخدم عملية الإنحلال الحرارى فى الصناعة لإنتاج الفحم من الخشب، فحم الكوك و غاز فحم الكوك من الفحم الحجري، والقطران من البترول الثقيل. إلا أن هذه التقنية لم تلاقى نجاحاً كبيراً فى معالجة النفايات الصلبة بسبب التكاليف العالية المتعلقة باستخدام مصدر حرارى خارجى لإتمام عملية التكسير الحرارى، و مشاكل تشغيل أنظمة الحرق الإتلافى علاوة على طبيعة العملية المعقدة.



شكل (1-5): خطوات حدوث التقطير الإتلافي.

7-1. زيوت نباتية Plant oils (زيوت أساسية Essential oils)

تكون على صورة زيوت طيارة Volatile oils أو زيوت عطرية Aromatic oils. تتطاير على درجة حرارة الغرفة دون أن تتحلل. قد تسمى بالزيوت الإثيرية Ethereal oils لذوبانها في الإثير. تتكون في النباتات أثناء عمليات التحول الغذائي كناتج ثانوي - حيث تتجمع في تركيبات وعائية خاصة - مثل - الغدد الزيتية Oil glands أو الشعيرات الغدية Glandular hairs أو القنوات الزيتية. قد تتواجد في أكثر من جزء من النبات أو قد تتركز في الأزهار - مثل الورد والياسمين - أو الأوراق - مثل النعناع - أو القلف - مثل القرفة - أو الثمار - مثل القرنفل - أو قشر الثمار - مثل البرتقال. قد تتكون من مكون كيميائي واحد أو أكثر.

1-7-1. طرق إستخلاص الزيوت

1-1-7-1. الإستخلاص بالتقطير:

أ- التقطير المائي Water distillation: تسخن الأجزاء النباتية في الماء. يراعى عدم زيادة درجة الحرارة عن 100 °م حتى لا تتحلل المواد الفعالة. يستقبل البخار المتصاعد في أنابيب التكثيف.

ب- التقطير بالبخار Steam distillation: توضع الأجزاء النباتية على شبكة تسمح لبخار الماء بتخللها مما يسمح بإستخلاص الزيت وحمله إلى أنابيب التكثيف .
ج - التقطير بالماء والبخار Water steam distillation: توضع الأجزاء النباتية - خاصة الحبوب والسوق - على شبكة يكون مستوى الماء تحتها مباشرة دون غمر. تتصاعد الأبخرة - عند غليان الماء - تحمل الزيت إلى أنابيب التكثيف.

1-7-1-2. الإستخلاص بالمذيبات Solvent extraction: قد تكون المذيبات المستخدمة في الإستخلاص متطايرة - مثل البتروليم إيثير أوالهكسان أوالبنزين - حيث يتم خلط العينة بالمذيب لفترات مناسبة مع التقليب؛ وقد تكون غير متطايرة - مثل زيت الزيتون - الذي يتم خلطه مع العينة في طبقات متبادلة ثم الإستخلاص بالكحول المطلق.

1-7-1-3. الإستخلاص بالوخز Scarification extraction: تُستخدم في حالة الزيوت الموجودة سطحياً في القشرة - في الغدد الزيتية. تتم عملية الوخز بواسطة الضغط بفقطة إسفنجة خشنة مبيلة على السطح حيث يمتص الإسفنجة قطرات الزيت من السطح - أو عن طريق الوخز الآلى بوضع الثمار في أوعية مزودة بنقوءات حادة تؤدي إلى إتلاف الغدد وخروج الزيت الذي يتم جمعه وفصله عن الماء.

1-7-2. التركيب الكيميائي للزيوت الطيارة

تتركب الزيوت الطيارة من مكونين رئيسيين :

- جزء سائل Oleoptenes: يتركب من مواد هيدروكربونية Hydrocarbons - عبارة عن تربينات تتكون من وحدات الأيزوبرين (C_5H_8) Isoprene، تتجمع مع بعضها إما على صورة مركبات أليفاتية أو مركبات حلقة عطرية.
- جزء صلب Stearoptenes: يشمل المواد الصلبة المنتشرة في الجزء السائل. تتكون من المشتقات الأكسجينية للمواد الهيدروكربونية والمكونة للجزء السائل وهي المسببة لطعم ورائحة هذه الزيوت.

تقسم الزيوت كيميائياً إلى :

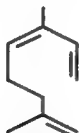
1-2-7-1. مكونات تريينية Terpenoids: تُعرف بالتربينات الهيدروجينية وتتكون

من وحدات Isoprene (C_5H_8) - منها :

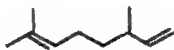
1-1-2-7-1. تربينات أحادية Monoterpenoids: تتكون من وحدتين Isoprene.

تمثل أغلب مكونات الزيوت الطيارة والتي يمكن أن تكون على صورة:

أ- تربينات أحادية مفتوحة السلسلة Acyclic monoterpenoids: مركبات اليفاتية غير مشبعة، قد تحتوى على رابطتين مزدوجتين - مثل مركب Myrcene الموجود في زيت حشيشة الدينار - أو ثلاثة روابط مزدوجة كما في مركب Ocimene الموجود في زيت الريحان.



Ocimene

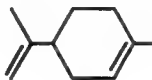


Myrcene

ب- تربينات أحادية تحتوى على حلقة واحدة أو أكثر Cyclic monoterpenoids: مثل مركب الليمونين Limonene في زيت الموالح والشبث الذى يستخدم كمبيد لطفيليات الحيوانات الأليفة الخارجية - ومركب α -Pinene الموجود في زيت الصنوبر تُستخدم - هذه الزيوت - كمواد طاردة وقاتلة للحشرات؛ كما يُستخدم زيت الصنوبر في معاملة حيوانات المزرعة للوقاية من الطفيليات الحشرية. يمكن استخدامه مخلوطاً مع البيرثرين لرش الحقائق.

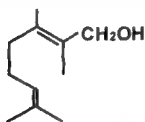


α -Pinene

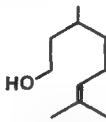


Limonene

وكحول Geraniol الموجود في زيت الورد وشيح البابونج Chamomil.

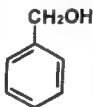


Geraniol



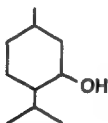
Citronellol

ب- كحولات عطرية Aromatic alcohols: مثل كحول Benzyl

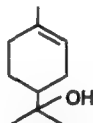


Benzyl
alcohol

ج - تربينات كحولية Terpenic alcohols: تتكون من وحدتين أو أكثر من وحدات Isoprene - مثل كحول Terpeneol الموجود في نبات حصى اللبان وكحول Menthol الموجود في النعناع الفلفلي.

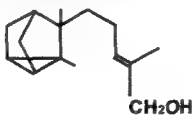


Menthol



α -terpineol

د- سيسكو تربينات كحولية Sesquiterpene alcohols: مثل كحول α -Santalol.



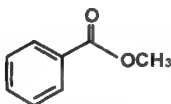
α -santalol

1-2-2-7-2. مركبات إستراتية Esters: المكوّن المسئول عن رائحة ونكهة

الزيت - منها:

أ- إسترات أحماض أليفاتية Aliphatic acid esters: مثل مركب Methyl

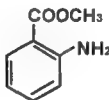
benzoate



Methyl benzoate

ب- إسترات نيتروجينية Nitrogenic esters: مثل مركب Methyl

anthanilate.



Methyl anthanilate

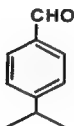
1-2-2-7-3. مركبات ألدهيدية Aldehydes: مركبات غير ثابتة، تتأكسد بفعل

الهواء إلى الأحماض المقابلة. قد تكون على صورة تربينات ألدهيدية غير حلقية - مثل

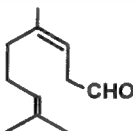
مركبي Citronellal و Citral الموجودين في حشيشة الليمون؛ أوترينينات ألدهيدية

حلقية - مثل مركبات Cuminal و Phellandral. أو ألدهيدات عطرية مثل مركب

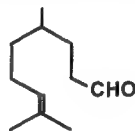
Benzaldehyde في زيت اللوز المر ومركب Vaniline في نبات الفانيليا.



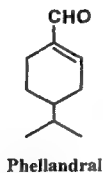
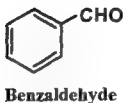
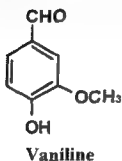
Cuminal



Citral



Citronellal



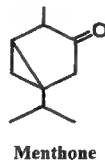
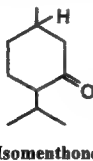
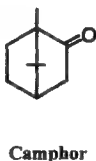
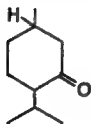
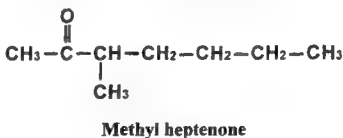
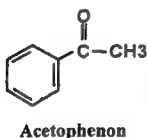
1-2-2-7-4. مركبات كيتونية Ketons

أ- مركبات كيتونية أليفاتية Aliphatic ketons: مثل مركب Methyl heptenone الموجود في حشيشة الليمون.

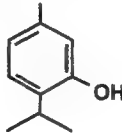
ب- مركبات كيتونية عطرية Aromatic ketons: مثل مركب Acetophenone.

ج- مركبات كيتونية تربينية أحادية الحلقة Monocyclic terpene ketons: مثل مركبات Menthone و Isomenthone.

د- مركبات كيتونية تربينية ثنائية الحلقة Dicyclic terpene ketons: مثل مركب Camphor. يحضر من تقطير أوراق وخشب الكافور، رمزه الجزيئي $C_{10}H_{16}O$. يُستخدم كمذيب لبعض المبيدات. يُستخدم - أيضاً - كمادة طاردة للحشرات، كما تقتل أبخرته جميع أطوار فراشة الملائس ومركب Thuiene.



1-7-2-2-5. مركبات فينولية Phenols : مثل مركب Thymol.



Thymol

1-8. المستخلصات النباتية كبديل للمبيدات الكيميائية لمكافحة الأمراض النباتية

يفضل استخدام بدائل للمبيدات الكيميائية مثل المستخلصات النباتية (النباتات الطبية والعطرية والنباتات البرية) - في حماية مختلف المحاصيل الحقلية والبستانية من الأمراض التي تسببها الكائنات الفطرية والبكتيرية و الفيروسية والنيماطودية التي تتسبب في خسائر كبيرة؛ وتقليل الفاقد الناتج عن الإصابة سواء أثناء موسم الزراعة أو في مرحلة ما بعد الحصاد وذلك لمواجهة الإجهادات الحديثة في مكافحة الأمراض.

يؤثر استخدام المبيدات الكيميائية في مكافحة الآفات - تأثيرا شديدا على الأعداء الحيوية للآفات وطوائف نحل العسل - خاصة - عند الاستخدام المباشر لهذه المبيدات. استخدام مساحيق المبيدات تعفيرا - أشد ضررا من استخدامها على صورة محاليل رش لصعوبة التحكم في المساحيق عند تعفيراها - خاصة - أثناء موسم التزهير؛ كما - يسبب استخدام المبيدات على نطاق واسع - تلوث للبيئة، وحدوث أضرار في الصحة العامة للإنسان والحيوان.

إضافة إلى ذلك - أصبح العديد من المبيدات عديمة الفاعلية في مكافحة مسببات الأمراض النباتية - لنشوء صفة المقاومة في هذه المسببات. إهتمت منظمة الأغذية والزراعة (FAO) بإصدار كتيبات ترفع درجة الأمان عند استخدام المبيدات؛ لذا -

المبيدات الخضراء والمكافحة الآمنة للإفات - ج2

فمن المفيد وضع برامج تدريب تهدف إلى تقليل الأثر الضار لمسببات الأمراض النباتية وتقليل تلوث البيئ .

تدخل النباتات الطبية والعطرية فى صناعة الأدوية والعقاقير الطبية لعلاج كثير من الأمراض. تُستخدم - أيضاً - مستحضرات طبية كمنبهات ومطهرات ومقويات ومسكنات ومراهم علاجية أو لخفض ضغط الدم وغير ذلك من الإستخدامات الطبية . كما تُستخدم فى تصنيع مستحضرات التجميل وصناعة المنظفات والصابون والشامبو ويستخرج منها الزيوت العطرية الهامة التى تدخل فى صناعة أرقى أنواع العطور العالمية. من الإستخدامات الهامة للنباتات الطبية والعطرية - إستخدامها كتوابل وبهارات تدخل فى الأطعمة والمأكولات المختلفة؛ كما تدخل فى الصناعات الغذائية وحفظ المعلبات والحلوى والمشروبات الغازية وغيرها. تُستخدم هذه النباتات كمكسبات للطعم والرائحة وحفظ الأغذية ويستخرج منها أرقى أنواع الزيوت النباتية الثابتة ذات الإستخدامات المختلفة مثل زيت الخروع وزيت الجوجوبا.

من أهم إستخدامات النباتات الطبية والعطرية - إستخدامها كمبيدات حشرات طبيعية لقتل أو طرد الحشرات مثل مستخلصات شجرة النيم. تستخدم - أيضاً - فى مكافحة الفطريات والبكتريا الضارة بالنباتات والإنسان و الحيوان بصورة طبيعية غير ضارة بالبيئة. يتضح مما سبق - أهمية مستخلصات النباتات كبديل آمن لمكافحة الأمراض النباتية للمبيدات الكيميائية.

مصر من البلاد الغنية بالنباتات الطبية والعطرية والنباتات البرية - نظراً لتنوع مناخها المناسب لنمو هذه النباتات النادرة والهامة والتى تعتبر مصدراً هائلاً للثروة. سُجل أكثر من 350 نوع نباتى ذو إستخدام طبى أو عطرى. يوجد - أيضاً - فى سيناء العديد من النباتات الطبية والعطرية التى تنمو بصورة برية لها فوائد علاجية طبية. تحتوى النباتات الطبية والعطرية على الزيوت الطيارة والجليكوسيدات التى تلعب دوراً هاماً فى فاعلية هذه النباتات.

من النباتات الطبية والعطرية الشائعة فى مصر - الريحان، النعناع البلدى،

النضاع الفلفلى، حشيشة الليمون، الثوم، الشطة السودانى، الزعتر وغيرها. من النباتات الطبية والعطرية ما تنمو كنباتات زينة أو بصورة برية مثل اللاتانتا والدفلة والخطمية والكافور والذاتورا. يمكن استخدام مستخلصات هذه النباتات فى مكافحة العديد من الأمراض النباتية - على صورة مستخلصات مائية أو كحولية أو كمساحيق - ومعاملة للبذور قبل الزراعة أو التخزين؛ أو تستخدم فى معاملة المجموع الجذرى أو رشا على المجموع الخضرى سواء قبل أو بعد الإصابة.

1-8-1. أهمية بعض المستخلصات النباتية فى مكافحة الأمراض النباتية

1-1-8-1. مستخلص اللاتانتا:

يُزرع نبات اللاتانتا - نبات شجيرى - فى مصر كنبات زينة. الجزء المستخدم من النبات هو الأوراق والأزهار. يحتوى نبات اللاتانتا على مواد فينولية مثل - Pentacylic، Triterpenoids و Flavoniod - تلعب دوراً هاماً كمضادات للميكروبات التى تسبب العديد من الأمراض النباتية. يستخدم النبات على صورة مستخلص مائى أو كحولى أو على صورة مسحوق لمعاملة البذور أو درنات البطاطس كتغفير قبل التخزين. مستخلص اللاتانتا فعال ضد فطر *Fusarium oxysporum* الذى يسبب مرض الذبول فى الحلبة. يثبیط - أيضاً - النمو الميسليومى للفطر *Aspergillus sydowii* فى البذور المخزونة. كما تلعب اللاتانتا دور هاماً فى مكافحة مرض العفن الطرى المتسبب عن بكتريا *Erwinia carotovora* فى درنات البطاطس المخزونة. يثبیط المستخلص - أيضاً - نمو جراثيم الفطر *Alternaria spp* الذى يسبب التبقعات للعديد من النباتات. يستخدم مستخلص نبات اللاتانتا لمكافحة أمراض أعفان الثمار فى الطماطم المتسبب عن الفطر *Aspergillus niger*. المستخلص فعال - أيضاً - ضد المسببات الفطرية الآتية: *Botryodiplodia theobromae*، *Fusarium Oxysporum*، *Aspergillus flavus* - كما يكافح أمراض العفن الطرى فى الثمار المتسبب عن الفطريات *Helminthosporium spiciferum*، *Fusarium scirpi* - بالعمل على خفض النمو

منها ما قد يحدث بعد فترة من المعاملة مثل التأثير على الأنسجة النامية. قد يتخلل الزيت المسافات البينية بين الخلايا ويمنعها من القيام ببعض الوظائف الحيوية مثل التنفس والتمثيل الضوئي. أدى رش بعض الزيوت النباتية على كرمات العنب - 5 رشات - لمكافحة مرض البياض الدقيقى إلى خفض مستوى السكر فى المحصول.

11-1. التأثيرات على البيئة Effect on the environment

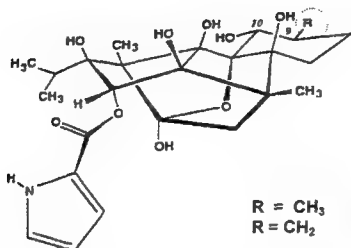
- أ - تتبخر الزيوت الخفيفة بسرعة. غير معروف تأثيراتها البيئية على وجه الدقة.
- ب - تلوث كل من التربة والمياه الجوفية ليست مصدر للقلق - لإحتمال تحليلها بسرعة بواسطة الكائنات الحية الدقيقة.
- ج - من غير المحتمل - حدوث تأثيرات على الحشرات النافعة والحياة البرية.
- د - قد تقتل بعض الأكاروسات المفترسة - مما يؤدي إلى زيادة أعداد الأكاروسات الضارة .

المركبات - من أقدم مبيدات الحشرات المنزلية من أصل نباتي. يُستخدم مسحوق الأزهار الجافة - في القرن السابع عشر - لمكافحة قمل الجسم أثناء حروب نابليون. زُرِعَ في منتصف القرن التاسع عشر - في يوغوسلافيا. بيع عام 1914 حوالي 1500 طن من أزهار - هذا النبات - الجافة إلى الولايات المتحدة الأمريكية. دخلت اليابان ميدان إنتاج هذه المركبات في الفترة ما بين الحربين العالميتين. بلغ متوسط إنتاجها السنوي من الأزهار الجافة إلى حوالي 400 طن - وإن كانت قد خرجت - حالياً - من ميدان إنتاج هذه المركبات. البيرثرينات الطبيعية ذات فائدة عظيمة عند استخدامها داخل المنازل في مجالات الصحة العامة والمجالات الطبية ومجال صحة الحيوان، حيث تعمل على مكافحة القمل والبراغيث في المنازل والمباني العامة. تُستخدم - أيضاً - في مكافحة الذباب المنزلي والبعوض ومختلف الحشرات الأخرى الناقلة للأمراض لكل من الحيوان والإنسان. تمثل هذه المركبات في الولايات المتحدة الأمريكية - على سبيل المثال - حوالي 20 % من قيمة المبيدات المبيعة لجميع الأغراض، نظراً لأهمية استخدامها في المجالات السابقة. لهذه المركبات تأثير صاعق "Knock-down" على الحشرات الطائرة، وذات تأثير منخفض على الحيوانات ذات الدم الحار؛ لذا - يوصى باستخدامها ضد كل من الحشرات الزاحفة والطائرة من قبل وكالة حماية البيئة. تُستخدم على صورة محاليل رش أو أيروسولات للاستخدام المنزلي. يمكن استخدامها على محاصيل الخضار والفاكهة لقصر فترة بقاء متبقياتها، وسرعة تحطمها عند تعرضها للطهي أو بفعل العصارة المعدية الهاضمة Digestive juice عند وجودها في الغذاء بكميات صغيرة أو كملوث في أصابع الأطفال أو أرجل الحيوانات. تتحطم هذه المركبات - عند استخدامها في المناطق المكشوفة بفعل الضوء (Ruza, 1982).

غالباً - ما تُعد مشكلة التحطم الضوئي Photodecomposition من نجاح هذه المركبات في مجال مكافحة الآفات الزراعية. من الاتجاهات الحديثة في مجال حماية البيرثرينات من التحطم بواسطة أشعة الشمس، استخدام مواد - Chromophore - تعمل على الارتباط مع الأشعة الضوئية. أدى استخدام الباحثون - كاتيونات كل من

Naphthylammonium و Methyl green؛ إلى حماية البيرثرينات المستخدمة في مكافحة خنافس *Tribolium castaneum* من ضوء الشمس لمدة خمسة أيام.

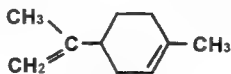
يعتبر كل من Petroleum ether و Acetone من أهم المذيبات التي تستخلص مخلوط هذه المركبات من الزهور الجافة. يُستخلص - من زهرة نبات البيرثرم - أربعة مركبات أساسية: Pyrethrin I، Pyrethrin II، Cinerin I و Cinerin II؛ إسترات لحامضين - كريسانثميك Chrysanthmic acid و بيرثريك Pyrethric acid - يحتوي تركيبهما على حلقة ثلاثية من الكربون؛ وكحولين - بيرثرولون Pyrethrolone وسنيرولون Cinnerolone - يحتويان على حلقة خماسية من الكربون؛ بالإضافة إلى كميات صغيرة من مركبي Jasmolin I و Jasmolin II. يختلف المركبان الأخيران في الشق الكحولي فقط (كحول Jasmololone)، الذي يختلف عن كحول Pyrethrolon في أن الرابطة الطرفية في سلسلة الكربون الجانبية تكون مشبعة (شكل 2 - 1). فيما يختص بتسمية هذه المركبات - يشتق اسم الإستر من اسم الكحول. يتوقف رقم الأستر على نوع الحمض؛ فالإسترات التي تحتوي على حمض Chrysanthmic acid تأخذ الرقم " I " في حين تأخذ الرقم " II " الإسترات التي تحتوي على حمض Pyrethric acid. يوضح جدول (2 - 1) النسبة المئوية لهذه المركبات في أزهار نباتات البيرثرم.



أوصت EPA باستخدامها - نتيجة لعدم وجود فترة تحريم - قبل الحصاد لمكافحة أنواع عديدة من حشرات الخضر مثل المن، ديدان الكرب القياسية، خنفساء بطاطس كلورادو، ثاقبات ساق الذرة، خنافس الخيار، الفراشة ذات الظهر الماسي، الخنافس البرغوثية، نطاطات الأوراق، الخنفساء المكسيكية ودودة الطماطم ذات القرن؛ وضد المن على أشجار الفاكهة المتساقطة - عدا المن الصوفي؛ ضد بعض آفات نباتات الزينة - خاصة - نبات الورد حيث يمكن مكافحة المن، الخنفساء اليابانية، التربس والذبابة البيضاء عليها، لكنها - ليست شديدة الفاعلية على النمل الأبيض والسمك القضي والصراصير والعناكب.

7-2. ليمونين Limonene

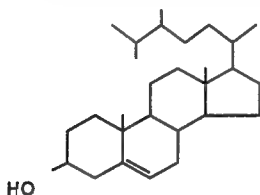
استخدام الموالح كمبيدات - معروف - منذ زمن بعيد - حيث كان يُستخدم عصير الليمون كمادة مضادة للبعوض.



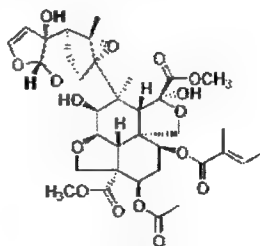
α -Limonene
 1,8(9)-p-methadiene-1-methyl
 - 4-isopropenyl-cyclohexene

جدول (2-2): كمية ونوعية الأحماض الدهنية في زيت النيم.

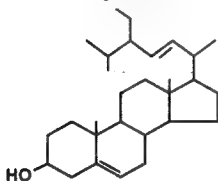
| Average composition of Neem oil fatty acids | | |
|---|----------------------|-------------------|
| Common Name | Acid Name | Composition range |
| Omega-6 | Linoleic acid | 6-16% |
| Omega-9 | Oleic acid | 25-54% |
| Palmitic acid | Hexadecanoic acid | 16-33% |
| Stearic acid | Octadecanoic acid | 9-24% |
| Omega-3 | Alpha-linolenic acid | ?% |
| Palmitoleic acid | 9-Hexadecenoic acid | ?% |



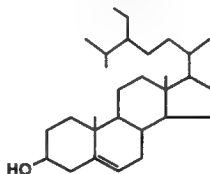
Campesterol



Azadirachtin



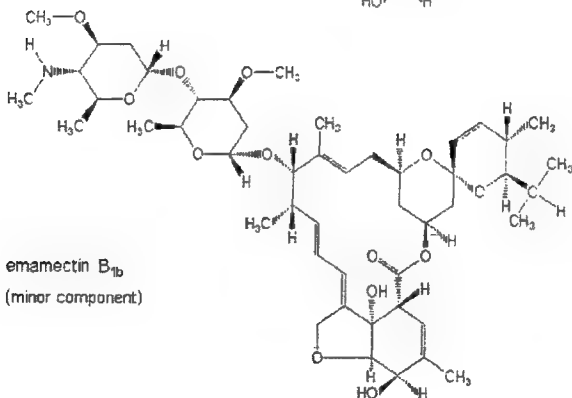
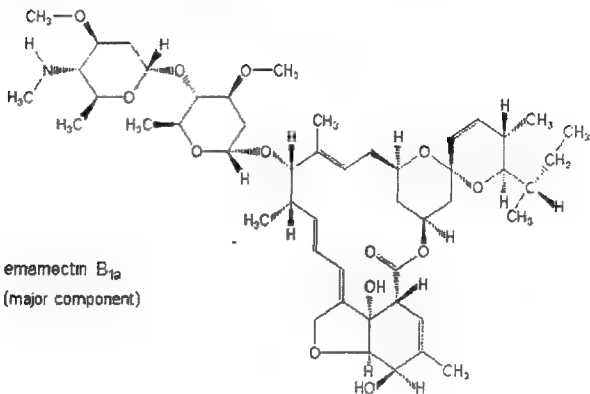
Stigmasterol



β -sitosterol

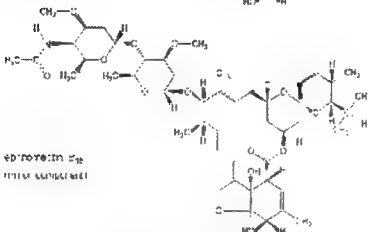
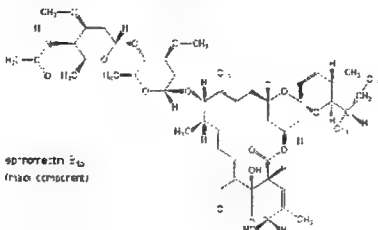
ترجع أهمية - هذه المركبات - إلى أن هذه الأشجار متوافرة في كثير من دول العالم النامي. يؤدي إستخدامها في مكافحة الآفات - خاصة - في مجال الزراعات العضوية إلى عدم الإعتماد بشكل كامل على المبيدات الصناعية، والمحافظة على البيئة بالإضافة إلى أن لها مردوداً إقتصادياً. تقدر تكاليف إستخدام هذه المركبات في مكافحة بعض الآفات الحشرية "بُعْشُر" تكاليف إستخدام مبيد الملاثيون لنفس الغرض (Redknop , 1981).

وُجِدَ - حديثاً - أن مشتقات Azadirachtin فعالة ضد ناخرات الأوراق في الخضر *Liriomyza sativae* - حيث تسبب موت نسبة عالية من اليرقات والعذارى المعاملة (Webb,et.al.,1984)، والمن والذبابة البيضاء وناخرات الأوراق وفراشة الغجر. يعمل - أيضاً - كمواد مثبطة للنمو، وماتعة للتغذية للديدان القارضة Cutworms (Champage et. al. ,1989) والمن ودودة الكرب والخنافس اليابانية وبعض أنواع النيماتودا الضارة بالنباتات. الجدير بالذكر لا يضر زيت النيم الثدييات والطيور - إضافة - إلى العديد من الحشرات النافعة. تم تحضير مستحضرات تجارية منها مثل مستحضر Margosan-O® - له فاعلية عالية ضد كل من البعوض المنزلي والبعوض الناقل للحُمى الصفراء (Koul,1988)؛ ومبيد للحشرات بالملامسة في البيوت المحمية. من المستحضرات الأخرى - Azatin® - يستخدم كمنظم نمو للحشرات.



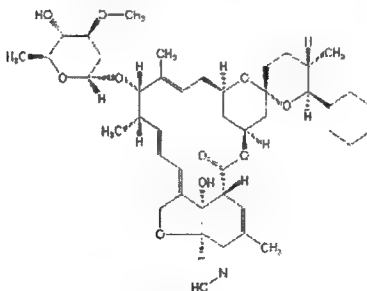
Emamectin

$C_{49}H_{75}NO_{13}$ (emamectin B_{1a})
+ $C_{48}H_{73}NO_{13}$ (emamectin B_{1b})



Eprinomectin

$C_{50}H_{75}NO_{14}$ (eprinomectin B_{1a})
+ $C_{49}H_{73}NO_{14}$ (eprinomectin B_{1b})



Selamectin

$C_{43}H_{63}NO_{11}$

